

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER
WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

82. BAND, 5. HEFT
MIT 25 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. OKTOBER 1951)



WIEN
SPRINGER-VERLAG
1951

Mh. Chem.

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
DEC 11 1951

951

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse

Sitzungstage:

11. u. 25. X., 8. u. 22. XI., 6. XII. 1951

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigelegt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textlierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

82. Band / 5. Heft

	Seite
Konopik, N. und H. Schurk. Über die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom	761
Drahowzal, F. Über die Darstellung und Reaktionsweise von Hexadecadien-(2,4) und Hexadecen-(2)-ol-(4)	767
Wagner, G. Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes Eisen II	774
Drahowzal, F. Zur Kenntnis der Olefine, insbesondere der Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat	785
Drahowzal, F. Zur Kenntnis der Reaktionsweise von Grignard-Verbindungen in Gegenwart von Pyridin	794
Schlögl, K. und G. Korger. Über eine neue Methode zur Darstellung von 1,2,4-Triazinen	799
Abel, E. Zur Theorie der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff ..	815
Abel, E. Zur Theorie der Oxydation von Ferro-Ion durch Sauerstoff ..	835
Cremer, E. und E. Marshall. Heterogener Zerfall von N_2O an Katalysatoren mit variabler Aktivität	840

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom.

Von

N. Konopik und H. Schurk.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Problemstellung.

Für die quantitative Abtrennung von gebildetem MnCl_2 — sei es beim Aufschluß von Mn-Silikaten mit Chlorgas¹, sei es bei der Chlorierung Mn-haltiger Schlacken² — war es notwendig, Kenntnis über die Flüchtigkeit von MnCl_2 im Chlorstrom bei höheren Temperaturen zu haben. *R. Wasmuht*³ gibt an, daß bei der Chlorierung von MnO die Sublimation von gebildetem MnCl_2 bei 400° C beginne. Eigene Chlorierungsversuche an Mn-Silikaten bestätigen diesen Befund erst ab 500° C; wirk-same Verflüchtigung tritt bei etwa 800° C ein⁴. Weitere Angaben konnten in der uns zur Verfügung stehenden Literatur nicht gefunden werden.

Den Dampfdruck von wasserfreiem MnCl_2 in inerte Gasphase (N_2) hat *C. G. Maier*⁵ mittels der statischen Methode bestimmt. Da das Original nur schwer zugänglich ist, sind in Tabelle 1 einige Werte wieder-gegeben. Bei den höchsten Temperaturen waren Spuren von freiem

Tabelle 1. Dampfdruck von flüssigem MnCl_2 (Schmp. 650° C) nach *C. G. Maier*.

Temperatur °C .	785,4	882,1	934,0	1017,4	1096,0	1149,0	1190,4
Dampfdruck							
Atm.	0,01	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0

¹ *N. Konopik* und *H. Schurk*, *Mh. Chem.* **82**, 727 (1951).

² Wird in *Österr. Chemiker-Ztg.* veröffentlicht.

³ *R. Wasmuht*, *Z. angew. Chem.* **43**, 98 (1930).

⁴ *N. Konopik* und *H. Schurk*, *l. c.* S. 731, 733.

⁵ *C. G. Maier*, *Vapor Pressures of the Common Metallic Chlorides and a Static Method for High Temperatures*. *Techn. Paper 360*, *Bur. of Mines*, *Washington 1925*.

Chlor festzustellen, was nach *Maier* auf geringe thermische Dissoziation zurückzuführen ist. Für Temperaturen $< 700^{\circ}\text{C}$ ist der Dampfdruck von MnCl_2 verschwindend. Die Werte von *Maier* entsprechen in erster Näherung der *Troutonschen* Regel ($T_S = 1464^{\circ}\text{K}$; $L_S \approx 30000$; $L_S/T_S \approx 20,5$).

Unsere Versuche galten speziell den Fragen, ob MnCl_2 im Chlorstrom — vielleicht auf dem Umweg über unbeständige höhere flüchtige Chloride — stärker verflüchtigt wird als dem von *Maier* bestimmten Dampfdruck entspricht und welches die optimalen Bedingungen für eine praktisch quantitative Verflüchtigung sind.

Experimentelles.

Die Grundlage für die geplanten Versuche bildete die Herstellung von *reinstem, wasserfreiem* MnCl_2 . Wasserhaltiges MnCl_2 wird nämlich bei höheren Temperaturen durch das freiwerdende Wasser primär in HCl und Mn-Oxyde zerlegt; diese werden durch Chlor neuerdings chloriert und verflüchtigt. Man erhält also neben der rein physikalischen Verflüchtigung chemische Reaktionen.

Die Entwässerung von $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bot zunächst einige Schwierigkeiten.

Zur Herstellung von wasserfreiem MnCl_2 wurde schließlich mit konz. HCl befeuchtetes $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p. a., Präparat von *Riedel-De Haen*, Berlin) in die Chlorierapparatur⁶ eingebracht, wo längere Zeit sorgfältig getrocknetes HCl (aus $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$) darüber geleitet wurde; sodann wurde das Präparat rasch bis eben über den Schmelzpunkt erhitzt und im HCl -Strom erkalten gelassen.

Die erhaltenen geschmolzenen Produkte konnten trotz ihrer relativ großen Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit nicht längere Zeit aufbewahrt werden und wurden daher vor jeder Versuchsreihe frisch hergestellt. Der Erfolg der Entwässerung wurde jedesmal analytisch⁷ überprüft (Mn -Gehalt berechnet für MnCl_2 : 43,64 Gew.-%; für $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 27,75 Gew.-%). Daß tatsächlich alles Wasser entfernt worden war, konnte überdies dadurch bestätigt werden, daß das Präparat beim Erhitzen im Chlorstrom oberhalb von 300°C seine rosenrote Farbe⁸ beibehielt und nicht durch Bildung von Oxyden oberflächlich geschwärzt wurde. Gleichzeitig zeigte dieser Versuch auch, daß der verwendete Chlorstrom praktisch keinen Sauerstoff enthielt.

⁶ Verwendet wurde das dem Elektroofen entnommene Quarzrohr. Über den Aufbau der Chlorierapparatur siehe Anm. 2.

⁷ Bezüglich der verwendeten Analysenmethoden siehe *H. Schurk* und *N. Konopik*, Österr. Chemiker-Ztg. 51, 63 (1950). — *K. Fajans* und *O. Hassel*, Z. Elektrochem. 29, 495 (1923). — *N. Konopik* und *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 12 (1949).

⁸ Geschmolzenes MnCl_2 ist rosenrot; weiß erscheint es nur bei genügend feiner Verteilung (siehe Anm. 1, S. 731).

I. Verflüchtigungsmechanismus.

Die Berechnung der Partialdrucke von MnCl_2 nach dem Mitführungsprinzip im strömenden Chlorgas ergab *kleinere* Dampfdrucke als die von *Maier*, l. c., in N_2 statisch gefundenen; das heißt, bei der Mitführung wurde keine Sättigung erreicht. *Beispiel*: Bei 785°C wurden 0,0360 g, das sind 0,000286 Mol MnCl_2 verflüchtigt (Versuchsdauer 2 Stdn.; Chlorstrom 80 Blasen/Min.; siehe Abb. 1); die dazu benötigte Chlormenge betrug 3,84 g (siehe Tabelle 6), das sind 0,054 Mol. Mit⁹

$$p_i/p_s = (p - p_s)/p_s = n/n'$$

erhält man, wenn p_i den Partialdruck des indifferenten Gases, p_s den gesuchten Partialdruck und p den Gesamtdruck bedeuten und n bzw. n' die Molzahlen des indifferenten Gases bzw. der verdampfenden Substanz sind,

$$(1 - p_s)/p_s = 0,054/0,00028,$$

$$p_s \approx 0,005 \text{ [Atm.]}$$

einen Partialdruck von 0,005 Atm. für MnCl_2 , während der entsprechende Partialsättigungsdruck in N_2 0,01 Atm. beträgt.

Die schon weit unterhalb seines Siedepunktes merkbar werdende Verflüchtigung von MnCl_2 ist somit nur auf die *normale Mitführung im Chlorstrom* zurückzuführen; und zwar verflüchtigte sich bei unseren Versuchsbedingungen MnCl_2 etwa unter Einstellung seines halben Sättigungsdruckes.

Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, daß bei Stoffen, die der *Troutonschen* Regel folgen, nach einer elementaren Rechnung die Temperatur, bei der $p = 10^{-2}$ Atm. beträgt ($T_{0,01}$ in $^\circ \text{K}$), rund zwei Drittel der Siedetemperatur T_S ist. Entsprechend vergrößern sich die Temperaturbereiche merklicher Flüchtigkeit: $T_S - T_{0,01}$ proportional der Siedetemperatur (in $^\circ \text{K}$), etwa nach folgender Tabelle 2:

Tabelle 2.

Sdp. T_S		$T_{0,01}$ $^\circ \text{K}$	Verflüchtigungs- bereich: $T_S - T_{0,01}$
$^\circ \text{C}$	$^\circ \text{K}$		
— 100	173	113	60
0	273	178	95
+ 100	373	244	129
+ 200	473	309	164
+ 500	773	505	268
+ 1000	1273	831	442
+ 1500	1773	1158	615
+ 2000	2273	1485	788

⁹ *A. Eucken*, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl., S. 165. Leipzig. 1934.

II. Optimale Bedingungen für die Verflüchtigung.

Zu untersuchen war die Flüchtigkeit von MnCl_2 im Chlorstrom bei

- a) *verschiedenen Temperaturen,*
- b) *verschiedener Versuchsdauer* und — damit im Zusammenhang —
bei *verschiedener Einwaage,*
- c) *verschiedener Gasgeschwindigkeit des Chlorstromes.*

Zur experimentellen Durchführung mußten aber zusätzlich folgende Punkte erfüllt sein:

- α) *Völliges Konstanthalten der* unter a und c angeführten *Versuchsbedingungen.*
- β) *Wirksamer Ausschluß von Luftfeuchtigkeit* bei allen Operationen.
- γ) *Wirksamer Ausschluß von Sauerstoff.*

Während α sich leicht einstellen ließ, konnte β nur durch Herstellung des weniger hygroskopischen geschmolzenen MnCl_2 sowie durch Ausführung sämtlicher Vor- und Nachbehandlungen im scharf getrockneten N_2 -Strom erfüllt werden. Bedingung γ verursachte anfangs einige Schwierigkeiten, ließ sich aber schließlich bei Verwendung von O_2 -freiem¹⁰ N_2 einwandfrei einhalten.

Nach beendeter Verflüchtigung wurde bei allen Versuchen das Schiffchen samt Inhalt im Wägersrohr unter Luftabschluß gewogen und dann das verbliebene MnCl_2 auf Mn^{2+} und Cl^- analysiert⁷. Die Übereinstimmung zwischen den Auswaagen einerseits und der Summe ($\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}^-$) andererseits war sehr gut und gleichzeitig ein Beweis für die Genauigkeit der Analysenmethoden.

Ergebnisse.

1. *Einfluß der Temperatur.* Die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom wurde bei Temperaturen von 500 bis 900°, in Abständen von je 100° mit Einwaagen von jeweils 0,05 g untersucht. Die Versuchsdauer betrug bei einer Blasenzahl von 80 Blasen/Min. 2 Stdn. In Tabelle 3 und Abb. 1 (ausgezogene Kurve) sind die Ergebnisse enthalten. Wie man sieht, setzt auch bei reinem MnCl_2 *wirksame Verflüchtigung erst zwischen 700 und 800° ein*¹¹.

2. *Einfluß der Versuchsdauer (Einwaage).* Bei einer Steigerung der Versuchsdauer um das Dreifache (6 Stdn.) unter sonst gleichen Bedingungen wie in 1 konnte bei Temperaturen < 700° nur eine geringe Vergrößerung der Verflüchtigung erzielt werden. Bei 700° selbst wird der Verflüchtigungsgrad auf etwas mehr als das Doppelte erhöht, während

¹⁰ F. R. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

¹¹ N. Konopik und H. Schurk, l. c., Abb. 1.

der Effekt bei 800° infolge der bei dieser Temperatur an sich schon großen Ausbeute wieder kleiner ist. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 und Abb. 1 (strichliert) eingetragen.

Versuche mit 4stündiger Dauer bei 800° und 12stündiger Dauer bei 700° zeigen, daß für eine völlige Verflüchtigung mit tragbaren Zeiten in erster Linie die Temperatur maßgebend ist. Tabelle 4

Tabelle 3.

Temperatur $^\circ\text{C}$	Versuchsdauer 2 Stdn. Gew.-% MnCl_2 verfl.	Versuchsdauer 6 Stdn. Gew.-% MnCl_2 verfl.
500	0,00	0,59
600	10,00	11,67
700	19,99	48,35
800	82,55	100,00
900	100,00	—

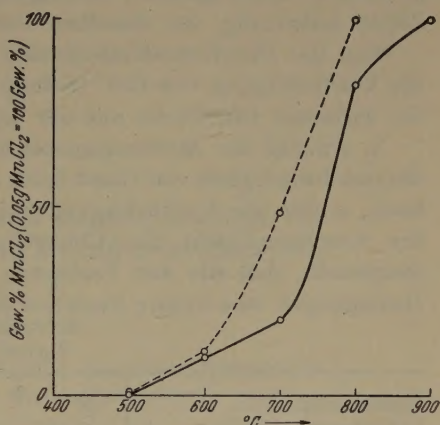


Abb. 1. Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom in Abhängigkeit von der Temperatur.
Ausgezogene Kurve: Versuchsdauer 2 Stdn.
Strichlierte Kurve: Versuchsdauer 6 Stdn.

gibt die für die gewählte Einwaage ($0,05\text{ g MnCl}_2$) für 100%ige Verflüchtigung benötigte Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur an. Für 1000° wäre demnach durch Extrapolation für quantitative Verflüchtigung eine Versuchsdauer von nur 1 Std. zu erwarten.

Tabelle 4.

Temperatur $^\circ\text{C}$	700	800	900
Versuchsdauer für völlige Verflüchtigung von $0,05\text{ g fl. MnCl}_2$ [Stdn.]	12	4	2

Bei einer gegebenen Temperatur (siehe Tabelle 5 und Abb. 2) herrscht lineare Beziehung zwischen Ausbeute und Versuchsdauer:

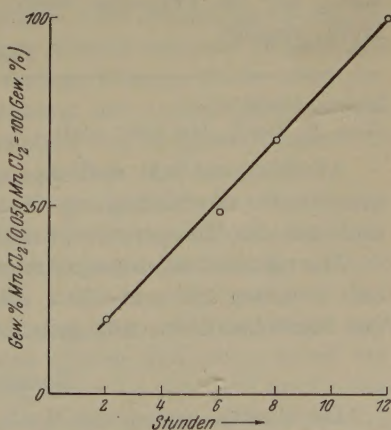


Abb. 2. Einfluß der Versuchsdauer auf die Verflüchtigung von fl. MnCl_2 bei 700°C .

Tabelle 5. Verflüchtigung von fl. MnCl_2 bei 700°C .

Versuchsdauer [Stdn.]	2	6	8	12
Gew.-% MnCl_2 verfl.	19,99	48,35	67,48	100,00

Diese Befunde gelten natürlich nur für die von uns in allen Fällen gewählte Einwaage von 0,05 g MnCl_2 ; erhöht (verringert) man sie, so sind unter sonst gleichen Bedingungen entsprechend längere (kürzere) Zeiten notwendig, um dieselben Verflüchtigungsausbeuten zu erhalten.

Von der *Oberflächenbeschaffenheit* des Gutes wird bei reinem MnCl_2 die Verflüchtigung von 650° (Schmp.) an nicht abhängen; doch variiert die wirksame Oberfläche mit der Einwaage.

3. *Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Gases.* Da bekanntlich die Geschwindigkeit von Gasströmen Reaktionen maßgeblich beeinflussen kann, wurde die Verflüchtigung von MnCl_2 auch in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Chlorstromes untersucht. Zunächst wurde festgestellt, daß die zur Verfügung stehende Chlormenge bei unseren Bedingungen eine lineare Funktion der Blasenanzahl/Min. ist (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Blasenanzahl/Min.	50	60	80	100	120
Chlormenge g/Stdn.	1,15	1,44	1,92	2,30	2,76

Nun wurde bei 700° mit 50%iger Veränderung der Blasengeschwindigkeit nach oben und unten und mit Einwaagen von 0,05 g MnCl_2 2stündig verdampft. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse. Man sieht deutlich, daß selbst eine erhebliche Variation der Strömungsgeschwindigkeit nur einen sehr geringen Einfluß auf die Ausbeute hat. Auch dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, daß Chlor bei der Verflüchtigung von MnCl_2 nur als Trägergas wirkt und keine Zwischenverbindungen mit MnCl_2 eingeht.

Tabelle 7.

Blasenanzahl/Min.	40	80	120
Gew.-% MnCl_2 bei 700° verfl.	18,08	19,99	22,10

Abschließend läßt sich sagen, daß nur die Punkte 1 und 2 für die quantitative Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom maßgebend sind und daß das Temperaturoptimum etwa um 800° liegt.

Die *Kondensationstemperaturen* des verdampften MnCl_2 bewegen sich zwischen 520 und 630° . Ähnliche Temperaturen wurden auch bei der Schlackenchlorierung gefunden².

Zusammenfassung.

Die Verflüchtigung von MnCl_2 im Chlorstrom unterhalb seines Siedepunktes ist auf normale Mitführung zurückzuführen. Anzeichen für intermediäre Bildung eines höheren Chlorides liegen nicht vor. — Die Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Temperatur, Versuchsdauer sowie Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde untersucht.

Herrn Prof. L. Ebert danken wir für wertvolle Aussprachen.

Über die Darstellung und Reaktionsweise von Hexadecadien-(2,4) und Hexadecen-(2)-ol-(4).

Von
F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organische chemische Technologie
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 1. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Über höhere aliphatische Diene mit konjugierter Doppelbindung ist nur wenig bekannt. V. Grignard und Mitarbeiter und auch andere¹ haben aus Alkylmagnesiumhalogenid mit ungesättigten Carbonylverbindungen verschiedene niedere ungesättigte Alkohole dargestellt und zum Dien dehydratisiert. Analog haben V. I. Esafov und Mitarbeiter² das 2-Methyl-1,3-decadien und das 3-Methyl-2,4-undecadien erhalten, indem sie Önanthylidenaceton mit Methyl- bzw. Äthylmagnesiumjodid umsetzten. Entsprechende geradkettige höhermolekulare ungesättigte Alkohole und Diene wurden dagegen meines Wissens bisher nicht dargestellt, obgleich nicht nur die Gewinnung der ersten Glieder dieser Reihe, sondern auch allgemein die Reaktion von Grignard-Reagens mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen vielfach studiert wurde¹.

Bei einer von mir nunmehr durchgeführten Synthese des Hexadecen-(2)-ol-(4) wurde Laurylmagnesiumchlorid mit Crotonaldehyd umgesetzt. Die Herstellung auch solcher langkettigen Grignard-Verbindungen macht nach der im Versuchsteil beschriebenen und von mir bereits vielfach erprobten Arbeitsweise keinerlei Schwierigkeiten, die Reaktion setzt stets ohne Aktivierung des Magnesiums (durch Jod usw.) sofort ein. Erwartungsgemäß war bei der Kupplung keine 1,4-Addition am Crotonaldehyd erfolgt; dies geht daraus hervor, daß im Hexadecen-(2)-ol-(4) 3-Methyl-pentadecanal nicht nachgewiesen werden konnte und eine Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 96% d. Th. ergab.

¹ Vgl. F. Runge, Organometallverbindungen, 2. Aufl. 1944.

² V. I. Esafov, I. F. Vladimirtsev, M. S. Kassikhina und I. I. Raikher, J. gen. Chem. USSR. 13, 818 (1943).

Das Hexadecen-(2)-ol-(4), im Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillierbar, zersetzte sich nicht unerheblich bei monatelangem Aufbewahren unter Bildung von Tridecylsäure, die zum Teil als Ester vorliegen dürfte, da das Produkt nunmehr auch eine erhebliche Esterzahl besaß und andere Säuren sich nicht nachweisen ließen. Während so ein Teil des Hexadecen-(2)-ol-(4) zwischen 3. und 4. Kohlenstoffatom aufspaltet, wurden im übrigen Produkt teilweise Doppelbindungen abgesättigt. Dies zeigte die Hydrierzahl des von Tridecylsäure befreiten Neutralkörpers, die um 30% abgesunken war. Der Gehalt an aktivem Wasserstoff, das heißt an OH-Gruppen war dagegen nahezu unverändert geblieben.

Beträchtliche Mengen Tridecylsäure bildeten sich sofort beim Erwärmen von Hexadecen-(2)-ol-(4) mit wasserfreiem Zinkchlorid oder Kaliumbisulfat. Hierbei wurde der Alkohol teilweise auch dehydratisiert, die Wasserabspaltung gelang aber nie vollständig, da so gearbeitet werden mußte, daß die Substanz nur möglichst kurze Zeit mit dem Zinkchlorid in Berührung blieb, denn andernfalls nahm die Polymerisation überhand.

Im Gegensatz zu den niederen Homologen [Hexen-(2)-ol-(4)] konnte bei Hexadecen-(2)-ol-(4) mit wasserfreier Oxalsäure keine Wasserabspaltung erreicht werden. Wenn dagegen mit wäßriger Natriumbisulfatlösung vorbehandelt wurde, so hat Hexadecen-(2)-ol-(4) schon bei 100° ohne Zugabe eines wasserabspaltenden Mittels zu dehydratisieren begonnen. Bei höherer Temperatur erfolgte dann beträchtliche, wenn auch nicht vollständige Wasserabspaltung. Tridecylsäure bildete sich in diesem Falle nicht.

Vor dem Erwärmen war gründlich mit Wasser gewaschen worden, das verbleibende noch nicht dehydratisierte Produkt enthielt aber noch 0,06% S, das entspräche etwa 0,5% an aus dem Hexadecen-(2)-ol-(4) gebildeter Sulfosäure. Da bekanntlich schon geringe Mengen von Sulfosäuren eine Wasserabspaltung katalysieren können, wurde dies auch hier angenommen. Destilliertes Hexadecen-(2)-ol-(4), mit 0,5 Gew.-% wasserfreier p-Toluolsulfosäure versetzt, wurde tatsächlich durch Erwärmen oder Destillation im Vakuum dehydratisiert. Andererseits gab wie oben mit Natriumbisulfat vorbehandeltes Produkt beim Erwärmen kein Hexadecadien, wenn mit konz. wäßriger KOH ausgeschüttelt wurde. In diesem Falle fiel allerdings bei der Destillation des sorgfältig mit Wasser gewaschenen Produktes nur wenig Hexadecen-(2)-ol-(4) an, der größte Teil ging weit höher (ab 240° bei 9 Torr) über.

In Hexadecadien-(2,4) verbliebenes Hexadecen-(2)-ol-(4) ließ sich durch einfaches Fraktionieren daraus nicht entfernen. Um von alkohol. Hydroxylgruppen freies Dien zu erhalten, wurde daher das *Krafttsche* Verfahren der krackenden Destillation von Fettsäureestern gesättigter höherer Alkohole bei diesem α,β -ungesättigten sekundären Alkohol versucht. An Stelle der derzeit kostspieligen reinen gesättigten Fett-

säuren wurde erfolgreich Ölsäure verwendet, worüber im Versuchsteil berichtet wird.

Das so dargestellte Dien hatte stets ein Siedebereich von $2,5^{\circ}\text{C}$ und die bei oxydativem Abbau mit KMnO_4 anfallende Laurinsäure enthielt 5% Tridecylsäure (laut Säurezahl des Nachlaufs). Es wäre daher eine teilweise Allylumlagerung des Hexadecen-(2)-ol-(4) zu Hexadecen-(3)-ol-(2) denkbar, die dann zu Beimengungen von Hexadecadien-(1,3) im Hexadecadien-(2,4) führen würde. Es wäre so auch die oben berichtete Bildung von Tridecylsäure aus dem ungesättigten Alkohol verständlicher, doch werden erst weitere Versuche eine wirkliche Erklärung bringen können. Bei einem monatelang im Dunkeln aufbewahrten Dien änderten sich weder die Hydrierzahl und die Elementarzusammensetzung, noch seine physikalischen Konstanten und auch Säurebildung trat nicht ein.

Zum Nachweis der konjugierten Doppelbindung wurden *Diels-Aldersche* Diensynthesen versucht. Crotonaldehyd reagierte kaum, Maleinsäureanhydrid dagegen derart heftig, daß in Verdünnung gearbeitet werden mußte, da sonst glasklare Harze entstanden. Diese ließen sich in Neutralkörper (vermutlich polymerisiertes Dien) und Säuren trennen, bei denen die den Harzsäuren ähnliche vorzügliche Wasserlöslichkeit ihrer Alkalisalze auffallend war. Das in Gegenwart von Verdünnungsmitteln anfallende Reaktionsprodukt dürfte aber auch nicht das zu erwartende 2-Methyl-5-undecyl-1,2,5,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid oder dessen freie Säure sein, da Säure- und Verseifungszahl als auch Hydrierzahl des mehrfach umkristallisierten Produktes nicht entsprachen.

Die Hydrierung des Hexadecadien-(2,4) gab n-Hexadecan. Über den oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Hexadecen-(2)-ol-(4).

Damit die Reaktion mit Magnesium momentan einsetze, war auch eine Vorbereitung der Alkylchloride (diesfalls des Laurylchlorids) wesentlich. Das Laurylchlorid wurde längstens 24 Stdn. vor seiner Verwendung im Vakuum nach Abnahme eines kleinen Vorlaufes überdestilliert (insgesamt 337 g) und zur Weiterverwendung direkt der Vorlage entnommen.

Die Darstellung selbst wurde in einem 2-l-Vierhalsschliffkolben ausgeführt, der neben Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter mit einem „KPG-Rührwerk“ versehen war, das unterhalb der Rührhülse in einen kurzen Kühler auslief, der durch Kondensation der aufsteigenden Ätherdämpfe ein Herauslösen des Schmiermittels verhinderte (Rührgeschwindigkeit: 500 U/min.). Der Kolben wurde mit 47 g Magnesiumgrieß beschickt und entsprechend den Angaben von *H. Suida* und Mitarbeiter⁴ vorbereitet.

³ Allerdings kann dies auch durch stereoisomere Formen bedingt sein, auf die nicht untersucht wurde.

⁴ *H. Suida* und *F. Drahowzal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 991 (1942).

Dann wurden etwa 20 g unverdünntes Chlorid dem Mg zugesetzt und etwas erwärmt. Wurde nun in üblicher Weise Äther und Chlorid (diesfalls 1:1) allmählich zugegeben, so setzte die Reaktion sofort kräftig ein. Reaktionstemp. 70 bis 80°. Nach Eintragen des gesamten Chlorids wurde noch 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten, ehe auf 10° abgekühlt und 120 g Crotonaldehyd (redest., Sdp.: 101 bis 102°) zugesetzt wurde. Der Aldehyd wurde besonders anfangs mit Äther sehr verdünnt (mit 3 Vol.-Teilen). Reaktionstemp. 20 bis 30°.

Die Zersetzung erfolgte besser nicht im Rk.-Kolben, da hierbei eine zäh-klumpige Masse entstand, die sich nicht rühren ließ. Es war vorteilhafter, in ein Becherglas mit Eis zu gießen, wo leicht durchmischt und so ohne Schwierigkeit rasch zersetzt werden konnte. Nach schwachem Ansäuern wurde dekantiert oder mittels einer großen Glasfritte ätherische und wäßrige Phase einigermaßen getrennt, dadurch war der Bedarf an weiterer Säure (HCl oder H₂SO₄) zur Auflösung der basischen Mg-Salze wesentlich geringer. Nach Waschen mit Wasser, Sodalösung und abermals Wasser wurde die Ätherlösung getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und dann im Vak. (9 Torr) 42 g bis 167° siedender Vorlauf abgenommen. Die verbleibenden 325 g wasserheller Substanz erstarrten bei 31 bis 32° und waren praktisch reines Hexadecen-(2)-ol-(4) (82% d. Th., bezogen auf Laurylchlorid, n_D^{33} : 1,4519). Wurde auf Ton abgepreßt oder im Vak. fraktioniert (9 Torr: 167 bis 170°, 0,01 Torr: 117 bis 118°), so stieg der Schmp. bloß auf 34,3 bis 35,1°. Im Gegensatz zu den gesättigten sek. Hexadecanolen ließ sich Hexadecen-(2)-ol-(4) aus Essigsäureanhydrid nur schlecht umkristallisieren, da hierbei ein Großteil acetyliert wurde.

Das nahezu geruchlose Hexadecen-(2)-ol-(4) bekam, 10 Monate im verschlossenen Gefäß, aber nicht unter Luftausschluß im Dunkeln aufbewahrt, einen stechenden Geruch, der Schmp. war gesunken und sehr unscharf geworden, während sich die Analysendaten bedeutend änderten (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammenstellung der wichtigsten Analysendaten.

	C	H	O	akt. H mg/g	H ₂ -Zahl mg/10 g	S. Z.	V. Z.
						mg KOH/g	
<i>Hexadecen-(2)-ol-(4).</i>							
M = 240,5; C ₁₆ H ₃₂ O ber.	79,9	13,21	6,9	4,19	83,8	0	0
rein gef.	79,7	13,17	7,1	4,13	84,4	0	1,2
10 Monate gelagert	77,96	13,11	8,9	—	55,4	45,2	—
gelagert und von Säure befreit mit NaHSO ₃ behandelt und auf 100° erwärmt	—	—	—	4,01	59,9	—	—
	81,9	13,38	5,7	—	79,6	0,5	0,9
<i>Hexadecadien-(2,4).</i>							
M = 222,4; C ₁₆ H ₃₀ ber.	86,38	13,59	—	0	181	—	—
rein gef.	85,8	13,65	—	0,02	171	—	—
Addukt mit Maleinsäureanhy- drid:							
M = 320,5; C ₂₀ H ₃₂ O ₃ ber. .	74,9	10,06	15,0	0	62,9	0	350
aus Petroläther umkristalli- siert gef.	74,9	9,97	15,1	0,21	45,5	164	194

13,2 g eines solchen gelagerten Hexadecenols wurden mit 20 ccm 1 n alkohol. KOH 20 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei die anfangs farblose Lösung gelb wurde. Gebildetes Kalisalz der Fettsäure und Unverseifbares wurden in üblicher Weise nach *Spitz* und *Hönig* voneinander getrennt. Es fielen 10,56 g Neutralkörper und 1,25 g Säure an. Letztere wurde durch Säurezahl (gef.: 265, ber.: 261,5) und Mischschmp. als Tridecylsäure identifiziert. Zur Bestimmung des Mischschmp. wurde sowohl eine aus Alkohol umkrist., als auch eine nach *Kofler* am Heiztisch gereinigte Probe herangezogen. Schmp. 40 bis 41°, Mischschmp. mit Tridecylsäure 40 bis 41°, Schmp. der Tridecylsäure (Eastman-Kodak) 40 bis 41°.

Dehydratisierung von Hexadecen-(2)-ol-(4).

1. Mit ZnCl_2 . Der Kolben einer mit 11 g ZnCl_2 beschickten Destillationsapparatur wurde im Ölbad auf 270 bis 300° erhitzt und unter Vak. (9 Torr) 30 g Hexadecen-(2)-ol-(4) eintropfen gelassen, wobei das Reaktionsprodukt sofort mit einer Dampftemp. von 140 bis 150° abdestillierte. Da im Destillat Fettsäure festgestellt wurde, mußte dieses nach *Spitz* und *Hönig* davon befreit werden. Bei der anschließenden Fraktionierung im Vak. (9 Torr) destillierten bei 145 bis 155° 7,3 g Produkt über, das aber nicht frei von Hydroxylgruppen war (akt. H 0,32 mg/g). Die Identifizierung der abgetrennten und in üblicher Weise isolierten 2,5 g Tridecylsäure erfolgte wie vorher durch Säurezahl (gef.: 262,9; ber.: 261,5) und Mischschmp. Schmp.: 40,5 bis 41,5°, Mischschmp. mit Tridecylsäure (1:1): 40,5 bis 41,5°, Mischschmp. mit Laurinsäure: 35 bis 36°.

2. Mit Natriumbisulfid. 46 g frisch dargestelltes Hexadecen-(2)-ol-(4) wurden im Schütteltrichter bei 40° 2mal mit je 20 ccm gesättigter Natriumbisulfidlösung geschüttelt, nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde mit 50 ccm Äther versetzt und noch 2mal bei Raumtemp. so behandelt. Die Bisulfidlösung wurde möglichst gut abgetrennt und die ätherische Lösung des Hexadecanols 5mal mit Wasser gewaschen. Die dabei besonders bei den letzten Malen auftretende emulgierte Zwischenschicht ließ sich absondert in einer kleinen Handzentrifuge glatt trennen. Getrocknet, gab eine kleine Probe, aus der bei Raumtemp. der Äther abgedunstet worden war, Hexadecen-(2)-ol-(4) vom Schmp. 31,5 bis 32,5°. Bei der Hauptmenge wurde der Äther dagegen am siedenden Wasserbad abdestilliert. Die hierbei verbleibenden 44 g Produkt erstarrten teilweise bei 21° (Analyse vgl. Tabelle 1). Nun wurde im Vak. (9 Torr) bei 170° fast restlos überdestilliert, wobei die erfolgte Dehydratisierung an in Kühler und Vorlage kondensierendem Wasser kenntlich war. Die 38 g getrocknetes Destillat wurden im Vak. (9 Torr) zu fraktionieren versucht. Da kein Haltepunkt zu beobachten war, wurden die bei 147 bis 155° übergehenden 26 g Destillat (n_D^{20} : 1,4642, n_D^{33} : 1,4589) gemeinsam aufgefangen. Aus der durchgeführten Bestimmung des akt. H (0,58 mg/g) ergibt sich ein Gehalt an 14% Hexadecen-(2)-ol-(4) und somit eine Ausbeute von 52% d. Th. Dien. Der nach Abdestillieren weiterer 6 g (155 bis 170°/9 Torr) verbleibende Rückstand war gelb verfärbt, schied nach einigen Stdn. Kristalle aus, enthielt aber keine Tridecylsäure (Verseifungszahl: 1,9).

Ölsäurechlorid.

Das benötigte Ölsäurechlorid ließ sich am besten mit PCl_3 darstellen, das bei 20° beginnend, innerhalb 5 Stdn. unter allmählicher Steigerung der Temp. auf 60 bis 70° langsam eingerührt wurde. Höhere Temp. verschlechterte

die Ausbeute. Versuche, das Säurechlorid nach Abtrennung der gebildeten phosphorigen Säure sofort zu verwenden, sind mißlungen, es mußte unbedingt redestilliert werden. Die Verluste durch Bildung von teerigen Produkten waren hierbei geringer, wenn das Rohchlorid erst möglichst rasch ungeachtet eines teilweisen Übersäuern übergetrieben wurde und dieses vorgereinigte Chlorid dann erst sorgfältiger destilliert wurde. In einer Charge wurden so z. B. 400 g Ölsäure mit 120 g PCl_3 in 294 g (69,5% d. Th.) Säurechlorid vom Sdp. 190 bis 197° (9 Torr) verwandelt. Die Titration nach F. Drahowzal und Mitarbeiter⁵ ergab einen Reinheitsgrad von 96%.

Hexadecadien-(2,4).

Zu 100 g Hexadecen-(2)-ol-(4) und 140 g wasserfreiem Pyridin wurden bei 6° innerhalb 3 Stdn. 194 g Ölsäurechlorid, die in 200 ccm Chloroform gelöst waren, unter Rühren eingetropft. Nach einigen Stdn. wurde mehrmals mit wenig Wasser versetzt und so die Hauptmenge Pyridinhydrochlorid als schwere Lösung abgezogen. Das Chloroform wurde abdestilliert, mit Wasser, verd. HCl und abermals Wasser gewaschen und nach dem Trocknen die noch beträchtlichen Lösungsmittelreste im Vak. entfernt.

Mit dem verbleibenden 270 g Rohprodukt wurde die spaltende Destillation ausgeführt, ohne die noch darin enthaltenen 65 g Ölsäure zu entfernen. Zur Spaltung wurde bei 350 Torr durch Erhitzen am Babotrichter innerhalb 1 Std. überdestilliert. Die Dampftemp. lag bei 230 bis 320°, im Sumpf stieg die Temp. bis 400° an. Es blieben 18 g Rückstand. Die 245 g Destillat wurden getrocknet und bei 9 Torr 76 g bis 167° siedende Anteile davon abdestilliert. Es verblieben 168 g Rückstand mit Säurezahl 152,5 und Esterzahl 15,1. Daraus ließ sich ein Gehalt an 76% freier Ölsäure und 13% nicht gespaltenem Hexadecen-(2)-ol-(4)-oleat berechnen.

Aus mehreren Spaltungen vereinigte, bis 167° siedende 190 g Destillate [aus insgesamt 287 g Hexadecen-(2)-ol-(4)] wurden gemeinsam weiterverarbeitet. Noch enthaltene Ölsäure wurde nach *Spitz* und *Hönig* in Petrolätherlösung abgeschieden, der Petroläther abdest. und der Rückstand bei 9 Torr fraktioniert. Zwischen 150,1 bis 152,5° sind 70 g Hexadecadien-(2,4) übergegangen. Aus den vereinigten 46 g Vor- und Nachlauf wurden durch Redestillation weitere 17 g Dien von gleichem Sdp. und Lichtbrechung erhalten (n_D^{20} : 1,4665, n_D^{33} : 1,4605, D_4^{20} : 0,80016). Mittlere Ausbeute 25,2 bzw. 31,6% d. Th., bezogen auf Hexadecen-(2)-ol-(4).

Reaktion des Diens mit Maleinsäureanhydrid.

Molare Mengen von Dien und Maleinsäureanhydrid gaben ohne Verdünnungsmittel auf 55° erwärmt, eine zweiphasige Flüssigkeit, die, einige Min. bei dieser Temp. gerührt, unter starker Selbsterhitzung reagierte, wobei die Masse einphasig wurde. Die mit kochendem Wasser mehrmals extrahierte Reaktionsmasse, deren Dichte über 1 lag, war aber harzartig und die wie oben nach *Spitz* und *Hönig* daraus isolierten Säuren hatten je nach den Reaktionsbedingungen sehr unterschiedliche Säurezahlen.

Bei Anwendung von Lösungsmitteln (Benzol oder Chloroform) war keine Selbsterwärmung zu beobachten. 7 g Hexadecadien-(2,4) und 3,5 g pulv. Maleinsäureanhydrid wurden mit 50 ccm Benzol einige Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Nicht in Reaktion getretenes Maleinsäureanhydrid wurde durch

⁵ F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. 82, 470 (1951).

mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nach Trocknen und Verdampfen des Benzols (im Vak. bei 30°) verblieben 8,3 g erstarrender Rückstand (Säurezahl: 111,5), der sich aus Petroläther umkristallisieren ließ. Aus der Mutterlauge fielen nach längerer Zeit (24 Stdn.) wenige besonders schön ausgebildete Kristallnadeln stets noch nach. Schmp. 52°.

Hydrierung von Hexadecadien-(2,4).

3 g Hexadecadien wurden in 150 cem n-Hexan unter Anwendung von 2 g Pd-Tierkohle (3%ig) innerhalb von 2 Stdn. hydriert. Der nach beendeter H₂-Aufnahme und Abdestillation des n-Hexans verbleibende Rückstand hatte Schmp. 16° und n_D^{20} : 1,4362 (Mittelwert für n-Hexadecan nach G. Egloff⁶: Schmp. 18,1°, n_D^{20} : 1,4352).

Bei den quantitativen Bestimmungen der Hydrierzahl erwies sich als Lösungsmittel über Na destilliertes Dioxan am vorteilhaftesten. Allerdings mußte mit Hg als Sperrflüssigkeit gearbeitet werden, um den diesfalls nötigen Überdruck von ungefähr 1 atü zu erreichen. Der jeweilige Dampfdruck des Dioxans wurde durch Extrapolation der von W. Herz und Mitarbeiter⁷ angegebenen Dampfdruckwerte ermittelt.

Zusammenfassung.

Es wird über die Darstellung von Hexadecen-(2)-ol-(4) und Hexadecadien-(2,4) berichtet. Neben der Synthese werden Besonderheiten der Reaktionsweise dieser Verbindungen beschrieben.

⁶ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, S. 95. 1939.

⁷ W. Herz und E. Lorentz, Z. physik. Chem., Abt. A **140**, 415 (1929), bzw. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., E II b, S. 1308.

Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes Eisen II.

Von
G. Wagner.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie Verfasser bereits in seiner ersten Mitteilung¹ und in einer weiteren Kurzen Mitteilung in dieser Zeitschrift² bekanntgab, wurden diese Untersuchungen auf Anregung von *F. Ehrenhaft* durchgeführt. *F. Ehrenhaft*³ war sich, wegen widersprechender Versuchsergebnisse, die er bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf nichtmagnetisiertes Eisen einerseits und auf magnetisiertes Eisen andererseits erhielt, selber nicht sicher, ob eine „chemical action“ im Sinne seiner „Magnetolyse“ auftrete oder nicht. Die apparativen Anordnungen anderer Autoren, wie *D. M. Millest*⁴, *R. L. Hoff* und Mitarbeiter⁵ und *J. T. Kendall*⁶, wichen sehr stark von der *Ehrenhaft*schen Anordnung ab, so daß ein Vergleich nicht gut möglich ist. Gerade aber bei der Prüfung der Reproduzierbarkeit eines neuen „Effektes“ scheint es notwendig, so gut es geht alle Bedingungen jener apparativen Anordnung, die die Effekte sicher ergab, genauestens einzuhalten, um damit eine wesentliche Änderung noch unbekannter Parameter möglichst auszuschließen. In diesem Sinne könnten die negativen Versuchsergebnisse der oben genannten Autoren interpretiert werden.

¹ Mitt. Chem. Forsch.-Inst. **4**, 29 (1950).

² Mh. Chem. **82**, 181 (1951).

³ Physic. Rev. **63**, 216, 461 (1943); **65**, 62, 349 (1944); **66**, 38 (1944); **67**, 63, 201 (1945); **68**, 102 (1945); **70**, 119 (1946); Science (New York) **101**, 676 (1945); J. Physique Radium **8**, 5 (1947); ETZ **71**, 656 (1950).

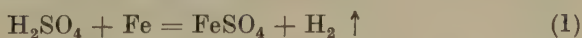
⁴ Philos. Mag. J. Sci. **35**, 342 (1944).

⁵ Physic. Rev. **66**, 92 (1944).

⁶ Nature (London) **153**, 157 (1944).

Für die Versuche des Verfassers stellte *F. Ehrenhaft* in dankenswerter Weise das Polschuhmaterial — es war das gleiche, das *F. Ehrenhaft* für seine eigenen Versuche verwendete — und einen starken Alnico-Magneten zur Verfügung. Die Form des von *F. Ehrenhaft* vorgeschlagenen Reaktionsgefäßes wurde beibehalten, ebenso die Polschuhform, der Polschuhabstand, die Konzentration der Schwefelsäure usw. Nur die Gas auffang- und die Gasanalysenapparatur wurden so abgeändert, daß in analytischer Hinsicht ein Einwand möglichst ausgeschlossen erscheint. Wie Verfasser bereits mitteilte^{1, 2}, fanden sich in dem Wasserstoff, der durch die chemische Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die Eisenpolschuhe entwickelt wurde, im Mittel 0,06 Vol.-% Sauerstoff, wenn die Eisenpolschuhe nicht magnetisiert waren. Waren die Polschuhe durch einen angelegten Alnico-Magneten magnetisiert (Feldstärke zwischen den beiden Polschuhen im Reaktionsgefäß zirka 4500 Örsted), so enthielt der durch chemische Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die Eisenpolschuhe entstandene Wasserstoff im Mittel 0,35 Vol.-% Sauerstoff. Diese Resultate, die das Auftreten einer „chemical action“ des Magneten im Sinne der *Ehrenhaft*schen „Magnetolyse“ zu bestätigen schienen, weichen aber insofern von den Versuchsergebnissen, die *F. Ehrenhaft* veröffentlichte, stark ab, als dieser in manchen Fällen *sehr erhebliche* Sauerstoffmengen findet (loc. cit.). *F. Blaha* (derzeit Leeds/England), der im I. Physikalischen Institut der Universität Wien mit einer ganz gleichen Apparatur wie der Verfasser arbeitete (Analysenteil nach Angaben des Verfassers), erhielt die gleichen Resultate bei seinen Versuchsserien (ohne Magneten im Mittel 0,05%, mit Magneten im Mittel 0,4% Sauerstoff).

Bedenken, ob ein durch „Magnetolyse“ entstandener Sauerstoff überhaupt im Gasraum neben Wasserstoff auftreten kann, äußerte Verfasser bereits in seiner ersten Mitteilung¹. Die „Magnetolyse“ im Sinne von *F. Ehrenhaft* stellt als Analogon zur Elektrolyse ohne Zweifel einen magneto- (analog dem elektro-) *lytischen* Vorgang vor, bei dem ein an den Polschuhen sich entwickelnder molekularer Sauerstoff doch vorerst im atomaren Zustand (*statu nascendi*) entstehen muß. Der ganzen „Magnetolyse“ ist gemäß der von *F. Ehrenhaft* angegebenen Versuchsanordnung ständig die chemische Reaktion:



überlagert. Eine „magnetolytische“ *Wasserstoffbildung* — etwa in dem Ausmaß der gefundenen O₂-Mengen — ist bei der gegebenen Versuchsanordnung analytisch nicht nachzuweisen wegen der großen gleichzeitig gebildeten Menge H₂, die aus der chemischen Reaktion (1) stammt. Wie ein Vergleich von Sp. 7 und 8 in Tabelle 2 zeigt, stimmt übrigens die bei der Gesamtreaktion erhaltene Wasserstoffmenge durchwegs

innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit der stöchiometrischen Menge des gemäß Gl. (1) in Lösung gegangenen Eisens überein. Würde gleichzeitig Sauerstoff durch einen lytischen Vorgang frei, so könnte dieser noch in „statu nascendi“, ehe er noch in Form von Gasbläschen aufsteigen kann, mit dem an den gleichen Stellen sich nach (1) bildenden Wasserstoff in Reaktion treten und insoweit nicht in den Gasraum gelangen. Nimmt man aber an, daß der sich bildende Sauerstoff nicht hydriert wird, sondern daß eine Rekombination der O-Atome zur molekularen Form stattfinden kann, weil Sauerstoff durch die „Magnetolyse“ einerseits und Wasserstoff durch die chemische Reaktion (1) anderseits jeweils an verschiedenen bestimmten ausgezeichneten Stellen der Eisenoberfläche voneinander getrennt entstehen, so bleibt noch immer unverständlich, warum ein durch „Magnetolyse“ gebildeter Sauerstoff nicht mit den gemäß der chemischen Gleichung (1) stets vorhandenen Eisen(II)-salzen reagieren sollte. In keinem Falle konnte aber von uns nach Beendigung eines Versuches Eisen(III)-salz nachgewiesen werden, welches in einem solchen Falle hätte entstehen müssen. Die Eisenpolyschuhe zeigten nach Beendigung der Versuche starke Ätzfiguren, an denen man deutlich die Ziehstruktur des Materials feststellen kann. Dies ist auch verständlich, da es sich bei dem verwendeten Eisenmaterial um technisches Eisen handelt.

Um sicher zu sein, daß das von *F. Ehrenhaft* dem Verfasser zur Verfügung gestellte Eisenmaterial — gemäß seiner Angabe von der *Fa. Setterwaal* und *Co.*, Stockholm — tatsächlich mit diesem identisch sei und keine Verwechslung vorliege, wurde eine quantitative Analyse des Eisens (Stabform mit zirka 16 mm Durchmesser) durchgeführt (Tabelle 1). Die erhaltenen Analysenergebnisse bestätigen die Identität des Materials.

Tabelle 1.

Angaben der Fa. Setterwaal		Analysenwerte des Verfassers	
Kohlenstoff	0,030%	Kohlenstoff	0,030%
Silizium	0,020%	Silizium	nicht bestimmt
Mangan	0,020%	Mangan	0,02 ₂ %
Phosphor	0,026%	Phosphor	0,02 ₅ %
Schwefel	0,030%	Schwefel	nicht bestimmt

Daß es sich tatsächlich um *Sauerstoff* handelt, der bei den vorbeschriebenen Versuchen^{1,2} abgeschieden sich im Wasserstoff vorfand, haben wir durch die qualitative Reaktion mit weißem Phosphor (Rauchbildung) festgestellt. Sein mengenmäßiger Anteil wurde quantitativ durch Absorption in einer alkalischen Pyrogallollösung ermittelt; die Pyrogallolmethode wurde beibehalten, um auch hier die gleiche Analysen-

methode anzuwenden, die bei den Gasproben aus den „Magnetolyse“-Versuchen von *F. Ehrenhaft* in den USA durch das Institut „Foster-Snell“ zur Anwendung kam. In der folgenden Tabelle 2 werden die genaueren Versuchsdaten für die in Anm. 1 berichteten Versuchsergebnisse angegeben.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vers. Nr.	Temp. °C	Laufzeit	Polschuh Bez.	Δ Polschuh (N) links g	Δ Polschuh (S) rechts g	$\Delta c + \Delta r$ g	Ges. Gasmenge	com Sauerstoff	% Sauerstoff
I	20	21 Std. 10 Min.	A	0,145	0,121	0,266	106,7	0,0 ₀	0,0 ₀
II	18	21 „ 30 „	A	0,132	0,142	0,274	110,2	0,0 ₅	0,0 ₅
III	18	22 „ 15 „	B	0,150	0,122	0,272	109,3	0,1 ₆	0,1 ₅
1	19	17 „ 10 „	B	0,137	0,143	0,280	112,3	0,5 ₀	0,4 ₅
2	20	20 „ 15 „	C	0,140	0,128	0,268	107,6	0,3 ₂	0,3 ₀
IV	21	19 „ 20 „	C	0,124	0,135	0,259	104,3	0,1 ₀	0,1 ₀
3	19	16 „ 30 „	D	0,141	0,143	0,284	114,1	0,4 ₀	0,3 ₅
4	19	21 „ 30 „	D	0,140	0,141	0,281	112,9	0,4 ₅	0,4 ₀
V	20	21 „ 0 „	E	0,141	0,149	0,290	116,5	0,0 ₀	0,0 ₀
5	20	15 „ 30 „	E	0,134	0,129	0,263	105,7	0,2 ₆	0,2 ₅
6	18	18 „ 10 „	E	0,130	0,140	0,270	109,0	0,4 ₄	0,4 ₀
VI	18	22 „ 15 „	F	0,131	0,136	0,267	107,3	0,0 ₅	0,0 ₅

Die Versuche mit römischen Ziffern sind *ohne*, die mit arabischen *mit* Magnetfeld ausgeführt.

In der Tabelle 2 bedeuten: Spalte 1 die Versuchsnummer (loc. cit. Anm. 1) in der durchgeführten Reihenfolge. Spalte 2 die Temperatur, bei der die Zersetzung durchgeführt wurde; sie konnte auf $\pm 1,5^\circ \text{C}$ konstant gehalten werden. Spalte 3 die Laufzeit des Versuches, gerechnet vom Zeitpunkt des Einhebern der Schwefelsäure bis zu ihrem Ablassen aus dem Zersetzungsgefäß. Spalte 4 die Bezeichnung der Polschuhpaare. Ihr Gewicht betrug zu Anfang der Versuche zirka 38 g je Polschuh. Der mit der verd. Schwefelsäure in Berührung stehende Oberflächenanteil beider Polschuhe betrug zirka 3,9 cm². Berechnet man aus den Gewichtsabnahmen (Spalten 5 und 6) die mittlere Dickenabnahme der mit Säure in Berührung stehenden Polschuhteile, so findet man im Mittel eine Abnahme von 0,05 mm. Eine gleichmäßige Abnahme dieser Größe ist aber tatsächlich nicht anzunehmen, da die Oberfläche durch die Säure nicht gleichmäßig abgetragen wird; es entstehen vielmehr sehr stark ausgeprägte Ätzfiguren, und zwar sowohl parallele Striemen (Ziehstruktur des Materials) als auch an verschiedenen Stellen unregelmäßige, tiefere Ätzlöcher. Die Polschuhpaare A und B, C und D, E und F sind die gleichen; die Bezeichnung ist so zu verstehen, daß z. B. zwischen den Versuchen Nr. I A und II A die Polschuhe blank poliert wurden. Zwischen den Versuchen II A und I B wurden die Polschuhe soweit abgedreht, daß die Ätzfiguren verschwanden, und dann erst poliert. Aus dieser Handhabung ergibt sich, daß der Durchmesser der Polschuhteile, die mit der Säure in Berührung standen, zu Anfang etwa 10,5 mm, zu Ende (nach

mehrmaligem Polieren und Abdrehen) nur noch etwa 9 mm betrug. In Spalte 5 ist die Gewichtsabnahme des einen (in der apparativen Anordnung: des *linken*) Polschuhs während des Versuches angegeben; dieser Polschuh war, wenn der Alnicomagnet angelegt war, stets der *Nordpol*. Spalte 6 gibt analog die Gewichtsabnahme des anderen Polschuhs (des *rechten*) an, der bei angelegtem Magneten stets der *Südpol* war. Es soll bemerkt werden, daß die Summe der Gewichtsverluste aller magnetisierten Nordpole (0,822 g) innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist mit der entsprechenden Summe der Gewichtsverluste aller magnetisierten Südpole (0,824 g). Spalte 7 gibt die Gesamtabnahme des Gewichtes beider Polschuhe für den jeweiligen Versuch an. Spalte 8 gibt die Gesamtmenge Gas, reduziert auf Normalbedingungen, die sich während des Versuches entwickelte, an. In Spalte 9 findet sich die auf Normalbedingung reduzierte Sauerstoffmenge im Gesamtgas, die durch Absorption in Pyrogallol bestimmt wurde. Spalte 10 gibt endlich den Prozentgehalt an Sauerstoff in der abgeschiedenen Gesamtgasmenge an.

Aus der Tabelle 2 kann man entnehmen, daß bei den Versuchen ohne angelegten Magneten im Mittel 0,06% Sauerstoff frei wurden, mit angelegtem Magneten etwa 0,35%. Die Versuchslaufzeit ist mit angelegtem Magneten bis zur Entwicklung der gleichen Gesamtgasmenge bei den Versuchen Nr. 1, 3, 5, 6 etwas kürzer; bei den Versuchen Nr. 2 und 4 ist dies aber wieder nicht der Fall.

Hier soll auch eine Tatsache nochmals festgestellt werden, die bereits in Anm. 2 mitgeteilt wurde, und die immer auch bei den im folgenden Teil der Arbeit beschriebenen Versuchen auftrat: Ohne angelegten Magneten folgen die sich am Eisen der Polschuhe entwickelnden Gasbläschen stets allein den Gesetzen der Schwere, sie steigen senkrecht auf. Waren aber die Polschuhe durch den angelegten Alnico-Magneten magnetisiert, so führten die allerkleinsten, mit einer Lupe (10fache Vergrößerung) eben noch sichtbaren Gasbläschen *zeitweilig* schwache Wirbelbewegungen aus. Möglicherweise handelt es sich hierbei um elektrisch geladene Gasbläschen, die bei ihrer Aufwärtsbewegung in der Flüssigkeit im magnetischen Feld eine entsprechende Ablenkung erfahren.

Analoge Versuche mit einer völlig gleichen Anlage unter Verwendung des gleichen Polschuhmaterials führte, wie bereits mitgeteilt, auch *F. Blaha* (noch nicht veröffentlicht) aus, wobei er völlig analoge Resultate wie der Verfasser erhielt. Auch hier ergab sich das bekannte Bild einer Korrosion: die Eisenpolschuhe werden völlig unregelmäßig von der verd. Schwefelsäure angegriffen. Versuche unter Verwendung von *spektralreinem Eisen* (Eisenstifte aus der Eisenbogenlampe für die Spektren-eichung der Fa. *Reichert*, Wien) wurden sowohl vom Verfasser als auch von *F. Blaha* ausgeführt. Da die hierbei erhaltenen kleinen Sauerstoffmengen (0,05 bis 0,1%) jedoch sehr hart an der Fehlergrenze der mit der in Anm. 1 beschriebenen Apparatur erzielbaren Genauigkeit liegen, erlauben sie keine wie immer geartete Aussage.

Versuche mit entgasten Polschuhen.

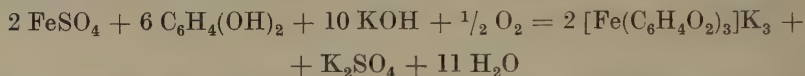
Verfasser äußerte in seiner ersten Mitteilung¹ bereits den Verdacht, daß das verwendete Polschuhmaterial, so wie viele andere Metalle, vielleicht geringe Mengen an Sauerstoff — sei es okkludiert oder gelöst oder als Oxyd — enthalten könnte⁷. Eine lytische Abscheidung von Sauerstoff, notwendigerweise in statu nascendi, ist nach den angestellten Überlegungen bei der gegebenen Versuchsanordnung von vorneherein nicht sehr wahrscheinlich. Nimmt man aber an, daß das Polschuhmaterial Sauerstoff als O₂, insbesondere in okkludierter Form enthält, so dürften in Wasserstoffgas und nachher im Hochvakuum geglühte Eisenpolschuhe keine Sauerstoffabscheidung zeigen. Nur dann, wenn auch mit derart entgasten Polschuhen bei angelegtem Magneten Sauerstoff aufträte, könnte man ernsthaft die Existenz einer „chemical action“ im Sinne der *Ehrenhaftschen* „Magnetolyse“ in Erwägung ziehen.

Wie Verfasser bereits mitteilte², wurden Experimente in diesem Sinne von ihm durchgeführt und dabei in allen sechs, mit aller Sorgfalt angestellten Versuchen *kein* Sauerstoff gefunden. Man wird daher annehmen müssen, daß der bei den vom Verfasser zuerst durchgeführten Versuchsreihen¹ gefundene Sauerstoff nicht aus der Lösung, sondern aus dem Polschuhmaterial stammt. In den Versuchen I bis VI der Tabelle 2 *ohne angelegten Magneten* findet man in dem durch die Reaktion Gl. (1) entstandenen Wasserstoff eine außerordentlich geringe Menge Sauerstoff, der nach dem Gesagten aus dem Polschuhmaterial stammen wird. Aber auch die Frage, warum *bei angelegtem Magneten* der abgeschiedene Sauerstoff auf einen *höheren Wert* ansteigt, könnte eine zwanglose Erklärung finden. Wird nämlich durch Anätzen mit der verd. Schwefelsäure der in den Polschuhen vorhandene Sauerstoff freigelegt (wobei es sich nicht nur um okkludierten Sauerstoff zu handeln braucht, da das Eisenmaterial bei der Bearbeitung auf der Drehbank mehrmals *un ganze* Stellen — Lunker — zeigte), so werden diese relativ kleinen Mengen sehr wahrscheinlich bei nicht angelegtem Magneten zum größten Teil noch an der Oberfläche oder an den Korngrenzen des Metalls durch den bei der überlagerten chemischen Reaktion (1) in großem Überschuß auftretenden Wasserstoff (in statu nascendi) größtenteils zu Wasser hydriert. Berücksichtigt man aber den außerordentlich hohen Paramagnetismus von molekularem Sauerstoff, so kann man sich vorstellen, daß an magnetisierten Polschuhen der freigelegte Sauerstoff relativ rasch von den Metall- bzw. Korngrenzflächen und damit von der Reaktionszone des (diamagnetischen) Wasserstoffes entfernt wird und sich so einer Hydrierung entzieht. Hier kann unter Umständen praktisch der ganze

⁷ P. Oberhofer, H. J. Schiffler und W. Hessenbruch, Arch. Eisenhüttenwes. (1) 28, 59 (1927); Stahl u. Eisen 47, 1541 (1927).

freigelegte Sauerstoff in die Gas auffangbürette gelangen. Sind aber von vorneherein die Polschuhe durch die oben angegebene Behandlung völlig entgast, so sollte weder mit noch ohne angelegten Magneten Sauerstoff frei werden, was in den von uns ausgeführten Versuchsreihen tatsächlich der Fall ist.

Bei den Versuchen mit entgasten Polschuhen wurde von einer quantitativen gasabsorptiometrischen Bestimmung des abgeschiedenen Sauerstoffes durch Pyrogallol Abstand genommen, sondern eine sehr empfindliche *kolorimetrische Reaktion* gewählt. Nach der Reaktionsgleichung:



entsteht nach *K. Binder* und *R. F. Weinland*⁸ das außerordentlich *stark rot* gefärbte Trikaliums Salz der Brenzcatechinferrisäure, wenn eine stark alkalische Mischung von Eisen(II)-ammonsulfat und Brenzcatechin mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht wird. Diese Reaktion ist als äußerst empfindlich für den Nachweis von gasförmigem Sauerstoff bekannt und in der Gasanalyse eingeführt (*L. Moser*⁹). Verfasser hat die Verwendbarkeit dieser Methode für die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Wasserstoffgas näher quantitativ untersucht und an Testversuchen mit kleinsten Luftzusätzen gefunden, daß diese Reaktion es gestattet, noch Sauerstoffmengen bis zu 0,001 % in Wasserstoff kolorimetrisch sicher zu erfassen.

Die verwendete Apparatur (Abb. 1).

Das Zersetzungsgefäß *Z* von zylindrischer Form ($\varnothing$ 32 mm) hat einen Fassungsraum von 55 cm (bei eingesteckten Polschuhen). Es besitzt einen gewöhnlichen Hahn *H*₈ und einen Winklerhahn *H*₇, dessen Spitze in ein mit Quecksilber gefülltes kleines Becherglas *Hg*₂ eintaucht. Die Befestigung und Eindichtung der Eisenpolschuhe erfolgt wie beschrieben¹. Der Abstand von 1,9 mm der Polschuhe wurde durch ein dazwischen geklemmtes Blättchen aus Zelluloid mit 3,5 mm $\varnothing$ und 1,9 mm Dicke eingestellt. Dieses Blättchen kann bei einem so geringen Polschuhabstand nicht weggelassen werden, da die Feldstärke bei angelegtem Magneten so groß ist, daß die Polschuhe aneinander gezogen werden und dadurch das Gefäß zertrümmert wird. Auf Wunsch von Herrn Prof. *Ehrenhaft*, der die Anlage bei Inbetriebnahme besichtigte, wurde das Abstandblättchen, das Verf. ursprünglich zentral anordnete, seitlich gestellt. — Als Gas auffangbürette wurde ein auf den Kopf gestelltes Eudiometerrohr von 100 cm Fassungsraum (20 mm $\varnothing$) verwendet. Als Verschuß diente ein Gummistopfen *Gi* mit 3 Bohrungen. Um einen sicheren Abschluß gegen die Außenluft zu gewährleisten und jede Gasdiffusion zu verhindern, wurde mittels einer Glasmanschette ein Raum geschaffen, in dem Quecksilber *Hg*₁ in 6 cm hoher Schicht den Stopfen überdeckte.

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 148, 1113 (1912); **46**, 255 (1913).

⁹ Z. anorg. allg. Chem. **110**, 125 (1920).

Durch den Gummistopfen sind 3 Glasröhren (4 mm $\varnothing$) geführt, von denen die erste R_1 bis auf den Boden des Bürettenrohres reicht, das seinerseits über den Normalschliff S_1 mit dem Hahn H_7 in Verbindung steht. Das zweite Rohr R_2 führt über den Normalschliff S_2 zum Gabelstück G , es reicht mit seinem in die Bürette eintauchenden Ende genau bis zur 50-cm-Marke derselben. Das Rohr R_3 , mit dem Hahn H_5 versehen, steht über den Normalschliff S_3 mit der nach beiden Gasströmungsrichtungen benutzbaren Waschflasche W_1 in Verbindung, diese mündet über den Winklerhahn H_6 in die Gasverteilerleitung GL . Vom Gabelstück G führen zwei Leitungswege über

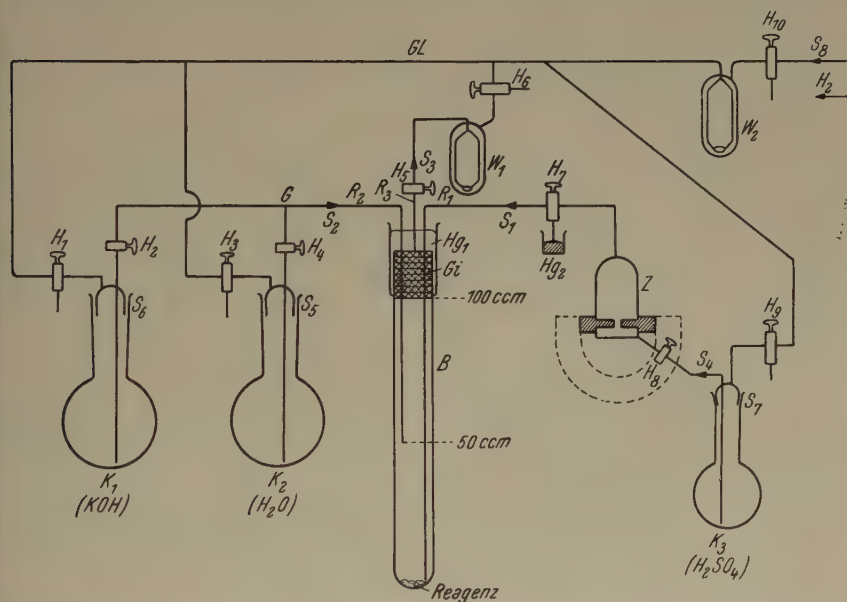


Abb. 1. Apparatur zur Zersetzung von entgastem Eisenpolschuhen mit Schwefelsäure in Wasserstoffatmosphäre und zur kolorimetrischen Bestimmung von Sauerstoffspuren im entwickelten Wasserstoff.

die Hähne H_4 und H_2 durch die Schliffe S_5 bzw. S_6 bis zum Boden der 250 ccm fassenden Rundkolben K_1 und K_2 . Der Schliffverschluß der Kolben führt über die Winklerhähne H_3 bzw. H_1 zur Gasverteilerleitung GL . Die Zuleitung des Zersetzungsgefäßes Z führt über den Hahn H_8 und den Normalschliff S_4 durch den Schliff S_7 des 200 ccm fassenden Kolbens K_3 bis zum Boden desselben. Weiters ist der Kolben K_3 über den Winklerhahn H_9 mit der Gasverteilerleitung GL in Verbindung. Die Gasverteilerleitung GL führt über die nach beiden Gasströmungsrichtungen benutzbare Waschflasche W_2 , über den Winklerhahn H_{10} mittels des Schliffes S_8 zur Wasserstoffentwicklungsapparatur. Der zum Spülen der Apparatur nötige Wasserstoff wurde in einem Gasentwicklungsapparat nach *Hönisch* entwickelt. Die Beschickung erfolgte mit Zinkgranalien p. a. für forensische Zwecke, und mit Salzsäure 1:1 p. a., der etwas Kupfersalz beigelegt war. Die Reinigung des Wasserstoffes erfolgte in der üblichen Weise¹⁰. Das Palladium-

¹⁰ H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden 94 f. 109.

asbestrohr zur Beseitigung der letzten Spuren Sauerstoff war 35 cm lang. Die Waschflaschen W_1 und W_2 waren mit einer alkalischen Natriumdithionitlösung gefüllt¹¹.

Vorbehandlung der Polschuhe.

Als Polschuhmaterial wurden solche mit gleichen Abmessungen aus dem gleichen Material wie in Anm. 1 beschrieben verwendet. Um eine wirklich gute Auflage mit möglichst vernachlässigbarem Luftspalt bei Anlegung des Alnico-Magneten zu erreichen, wurden die herausragenden Teile, an die später der Magnet angelegt wurde, plan geschliffen bzw. geläpft. Die Polschuhe wurden unmittelbar vor ihrer Verwendung in folgender Weise behandelt:

A. Ein Polschuhpaar (es gelangte das Paar C, siehe Tabelle 2, zur Verwendung) wurde zur Vorentgasung in einem unglasierten Porzellanschiffchen in ein Quarzglasrohr eingeschoben und im gereinigten Wasserstoffstrom bei Atmosphärendruck $2\frac{1}{2}$ Std. bei etwa 750°C geglüht¹². Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wurden die Polschuhe an Eisendrähten übereinander in einen oben geschlossenen Glaszylinder gehängt und dieser aufrecht stehend unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gefüllten Ausfriertasche an ein Hochvakuumaggregat angeschmolzen. Nach dem Erreichen eines Druckes von 10^{-4} Torr (*McLeod*) wurde in die Apparatur reinster Wasserstoff bis zu einem Druck von 80 Torr eingelassen. Über den Glaszylinder mit den aufgehängten Polschuhen wurde die Solenoidspule eines Hochfrequenzbombarders in der Schaltung nach *Pirani*¹³ gesteckt. Nach etwa 30 Min. war dunkle Rotglut erreicht, bei der man den Versuch 20 Min. beließ, worauf der Wasserstoff abgepumpt wurde, wobei die Temperatur auf helle Rotglut stieg. Nach einer weiteren Stunde Glühen bei dieser Temperatur wurde der Bombarder abgeschaltet und im Vakuum erkalten gelassen. Bei Klebevakuum wurde der Zylinder mit den Polschuhen von der Pumpe abgezogen. Das Zertrümmern des Zylinders und der Einbau der Polschuhe in das Zersetzungsgefäß erfolgte erst unmittelbar zu Beginn der Versuche.

B. Ein weiteres bisher noch nicht verwendetes Polschuhpaar vom gleichen Eisenstab wurde übereinander aufgehängt, in einem oben geschlossenen Glaszylinder an die Fa. „Elak“, Wien, gesandt mit dem Ersuchen, es in der gleichen Weise im Hochvakuum zu behandeln, wie dies bei den Metallaufbauten großer Generatorröhren, Röntgenröhren usw. üblich ist, um sie sicher völlig gasfrei, damit auch sauerstofffrei zu be-

¹¹ G. Hartwig und H. Franzen, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2069 (1906).

¹² W. Espe und H. Knoll, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, S. 123ff., Tabelle 63. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

¹³ H. Pirani, Elektrothermie. Berlin. 1930 und Espe und Knoll, loc. cit., S. 119f.

kommen. Herrn Ing. *Binder* der genannten Firma sei an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen nochmals gedankt. Dieses Polschuhpaar wurde im evakuierten Glaszylinder dann bis zu seiner weiteren Verwendung aufbewahrt.

Die Inbetriebnahme der Apparatur.

In die völlig trockene Bürette *B* kommt eine Einwaage von 0,53 g Eisen-II-Ammonsulfat p. a. (auf Eisen-III-Ionenfreiheit ist besonders zu achten!) und 0,67 g unmittelbar vorher im Vakuum frisch sublimiertes Brenzkatechin. Der Kolben K_1 wird mit 120 ccm 7,5%iger Kalilauge p. a., der Kolben K_2 mit 180 ccm dest. Wasser und der Kolben K_3 mit 140 ccm 2%iger Schwefelsäure p. a. für forensische Zwecke beschickt. Dann wird die Apparatur gemäß Abb. 1 zusammengebaut und die Polschuhe nach Zertrümmerung ihres Vakuumgefäßes in das Zersetzungsgefäß eingeführt. Über den Weg $S_8-H_{10}-W_2-Gl-H_6-W_1-S_3-H_5-R_3-/-B-R_1-S_1-H_7-Z-H_8-S_7-K_3-H_9$ (Schwanzansatz des Hahnes über einen Schlauch in ein Becherglas mit Wasser geführt) einerseits und über die Wege $/-B-R_2-S_2-G-H_4-S_5-K_2-H_3$ (Schwanzansatz des Hahnes über einen Schlauch usw.) bzw. $/-B-R_2-S_2-G-H_2-S_6-K_1-H_1$ (Schwanzansatz des Hahnes usw.) wird der Wasserstoff durch die Apparatur geleitet und durchspült gleichzeitig die in K_3 befindliche verdünnte Schwefelsäure, das in K_2 befindliche dest. Wasser und die in K_1 befindliche Kalilauge. Mittels untergeschobener Bunsenbrenner wird der Inhalt von K_1 , K_2 und K_3 im Wasserstoffstrom ausgekocht. Das Kochen erfolgt so lange, bis die Hälfte der Flüssigkeiten in den Kolben abgedampft ist (etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei ganz langsamem Kochen). Nun wird im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und noch weitere 5 Stdn. Wasserstoff durchgeleitet (es sei bemerkt, daß die Luft der Wege $Gl-H_1$ bzw. $Gl-H_3$ bereits vorher durch Wasserstoff verdrängt wurde). Nunmehr werden H_1 , H_3 , H_4 , H_9 , H_7 und H_6 abgesperrt. Dreht man den Hahn H_6 so, daß über seinen Schwanzansatz Kommunikation mit der Außenluft erfolgt, so wird durch den Wasserstoffdruck über H_1 (geöffnet) aus K_1 die jetzt 15%ige Kalilauge über $H_2-G-S_2-R_2$ nach *B* fließen. Man läßt etwa 5 ccm einfließen, schaltet durch Betätigung der Hähne H_3 , H_4 auf den Kolben K_2 um und läßt etwas Wasser nach *B* fließen (Regulierung der Fließgeschwindigkeit stets nur durch H_6 !). Dieser Vorgang geschieht weiter intermittierend so lange, bis 20 ccm Kalilauge und 80 ccm Wasser in der Bürette *B* sind und die Flüssigkeit in R_3 etwas hochsteigt. Nun wird H_5 endgültig geschlossen. Das am Boden von *B* sich befindende Reagens ist nun in der Lauge gelöst. Es zeigte sich, daß man das Reagens auf diese Weise in *B* *vollkommen farblos ohne eine Spur einer Rosafärbung* erhalten kann; nach den vorliegenden Literaturangaben war das Reagens bisher überhaupt nie völlig farblos

zu erhalten, so daß man sich einen Vergleichsstandard mit der „Grundfärbung“ anfertigen mußte. Nun wird analog die Schwefelsäure in das Zersetzungsgefäß Z gedrückt, der Hahn H_8 geschlossen und der Schwanzansatz von H_7 so lange offen gelassen, bis die Verbindungskapillare $Z-H_7$ mit Gas erfüllt ist. Jetzt endlich wird H_7 auf die Bürette B umgeschaltet, das überschüssige Reagens wird durch den aufsteigenden Wasserstoff nach K_2 gedrückt.

Versuchsergebnisse.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Bemerkung	Temp. °C	Laufzeit Stdn.	Polschuh-Paar	ccm H_2	Farbe des Reagens zu Vers.-Ende	% O_2
1	mit Magnet	20	26	entgast vom Verfasser	~ 50	farblos	0,00 ₀
2	ohne Magnet	21	30	entgast vom Verfasser	~ 50	farblos	0,00 ₀
3	mit Magnet	21	28	entgast vom Verfasser	~ 50	farblos	0,00 ₀
4	mit Magnet	19	32	entgast von Fa. Elak	~ 50	farblos	0,00 ₀
5	mit Magnet	20	25	entgast von Fa. Elak	~ 50	farblos	0,00 ₀
6	ohne Magnet	20	29	entgast von Fa. Elak	~ 50	farblos	0,00 ₀

Es soll bemerkt werden, daß die Polschuhe sofort nach Verwendung in einer sauerstofffreien trockenen Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurden; ein Polieren zwischen den einzelnen Versuchen erfolgte hier *nicht*. Aus der Tabelle 3 geht eindeutig hervor, daß die in Anm. 1 gefundenen Sauerstoffmengen nur aus dem Eisen selber stammen können. Die Existenz einer „chemical action“ im Sinne der *Ehrenhaftschen* „Magnetolyse“ konnte bei Benützung sachgemäß entgaster Polschuhe trotz sonst genauester Befolgung der Anweisungen ihres Entdeckers bei dieser Versuchsanordnung *nicht* festgestellt werden.

Zur Kenntnis der Olefine, insbesondere der Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat.

Von

F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 28. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die Tatsache, daß bei Reaktionen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und auch bei solchen mit aktivem Aluminium¹ eine Isomerisierung der beteiligten Alkylreste eintritt, ist ebenso bekannt wie die Leichtigkeit, mit der in Olefinen eine Verschiebung der Doppelbindung erfolgt. Es wird aber auch berichtet, daß z. B. Buten-(2) mit Aluminiumchlorid andere Polymerisate als Buten-(1) liefert², es kann also in diesen Fällen nur eine geringfügige Verschiebung der Doppelbindung vor erfolgter Polymerisation eingetreten sein.

Die Absicht festzustellen, ob Olefine, soweit sie sich dabei nicht polymerisieren, von Aluminiumchlorid isomerisiert werden, war der Anlaß dieser Arbeit. Es wurden erst Hexadecene auf ihre Zusammensetzung untersucht und dann so mit wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt, daß sie nur teilweise polymerisiert wurden; das verbliebene Monomere wurde abgetrennt und abermals die Zusammensetzung ermittelt. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Hexadecenen durchgeführt, von denen bekannt war, daß sie durch schonende Dehydratisierung von Hexadecanol-(4) bzw. Hexadecanol-(8) dargestellt worden waren und daher voraussichtlich unverzweigte Ketten hatten.

Eine die Kette an der Doppelbindung spaltende Oxydation lieferte aus diesen beiden Hexadecenen zwei ebenfalls voneinander verschiedene Fettsäuregemenge. Die Zusammensetzung dieser einzelnen Säuregemenge

¹ V. Prey, Mh. Chem. **81**, 760 (1950).

² F. W. Sullivan, Jr. V. Voorhees, A. W. Neeley und R. V. Shankland, Ind. Engng. Chem. **23**, 604 (1931). — H. Zorn, Schriften d. dtsh. Akad. d. Luftfahrtforschung, H. 9, 71 (1939). — H. Koch und F. Hilberath, Brennstoff-Chem. **23**, 67 (1942).

wurde nur wenig verändert, wenn auf die Olefine wasserfreies Aluminiumchlorid eingewirkt hatte. Es war also zumindest im nicht polymerisierten Olefin durch das Aluminiumchlorid keine wesentliche Verschiebung der Doppelbindung bewirkt worden. Da anderseits von recht unterschiedlichen Olefinen — wohl gleicher Kettenlänge, aber verschiedener Lage der Doppelbindung — ausgegangen wurde, konnte nicht von vornherein ein durch isomerisierende Agenzien sich nicht mehr wesentlich änderndes Isomerengleichgewicht vorgelegen haben.

Zur Feststellung der Lage der Doppelbindung kam in Anbetracht der Kettenlänge die *Raman*-Analyse nicht in Frage. Zufolge des Vorliegens von bisher nur kaum beschriebenen Isomeren schied auch die Kennzeichnung durch Darstellung von Derivaten (Dibromiden etc.) aus. So erschien in diesem Fall die oxydative Sprengung der Doppelbindung nach einem der bekannten Verfahren und anschließende Isolierung der Spaltstücke am geeignetsten. Es wurde daher mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydiert. Aus den Ergebnissen der Oxydation des Hexadecens mit vorwiegend nahe der Molekülmitte gelegener Doppelbindung (vgl. Tabelle 1 und 2) ist nun ersichtlich, daß zuwenig langkettige Fettsäuren dabei anfielen und diese durchaus nicht in stöchiometrischem Verhältnis zu den jeweils zugehörigen niederen Fettsäuren standen. Es lag der Verdacht nahe, daß teilweise oxydativer Abbau der Fettsäuren erfolgte, insbesondere da in jüngster Zeit ähnliche Beobachtungen auch bei der Ozonisierung gemacht wurden und gegen deren Zuverlässigkeit deshalb Bedenken bestehen³. Für meine Untersuchung, bei der nur wesentliche Verschiebungen der Doppelbindung festgestellt werden sollten, war die Zuverlässigkeit der Permanganat-oxydation sicher hinreichend, da die hier notwendige Analyse des resultierenden Gemisches homologer Fettsäuren an und für sich größere Mängel aufweist. Im allgemeinen ist die Brauchbarkeit der Permanganat-oxydation in Acetonlösung meines Wissens aber bisher nur wenig überprüft worden, weshalb diesbezüglich Untersuchungen in diesem Zusammenhang durchgeführt wurden⁴.

Am geeignetsten erschien dafür die Oxydation eines einheitlichen Olefins, dessen Struktur durch *Raman*-Analysen überprüft werden konnte und das bei der Oxydation nicht eine Fettsäure, sondern eine der gut kristallisierenden Dicarbonsäuren ergeben mußte, in denen Verunreinigungen leichter erkennbar sind. Deshalb wurde das Dodekadien-(1,11) gewählt und dargestellt.

³ Vgl. H. Seifert, Mh. Chem. **79**, 198 (1948).

⁴ H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 323f., Wien: Springer-Verlag, 1938, weist bereits darauf hin, daß die Oxydation mit KMnO_4 nicht immer zuverlässig ist und zitiert die diesbezügliche, allerdings recht spärliche Literatur.

Die Dimagnesiumverbindung des 1,6-Dichlorhexans wurde dazu mit Allylchlorid umgesetzt, wie kürzlich auch von *A. D. Petrov* und Mitarbeiter⁵ beschrieben wurde. Nach neueren Mitteilungen³ war eine Isomerisierung nicht zu befürchten. Weiters zeigte sich, daß die bereits von *J. v. Braun*⁶ bei α,ω -Dihalogeniden beobachtete Nebenreaktion bei konzentrierteren Reaktionslösungen wesentlich stärker auftrat, nach der teilweise zwei oder mehrere Dimagnesiumverbindungen unter „Kondensationspolymerisation“ sich vereinigen, die dann ebenso mit Allylchlorid reagieren.

Das Dodekadien-(1,11) wurde durch *Raman*-Analyse auf Reinheit geprüft. Die Auswertung geschah auf Grund der von *J. Goubeau* und Mitarbeiter⁷ gegebenen umfassenden Angaben. Es schienen dabei weder mittelständige Doppelbindungen noch Kettenverzweigungen auf. Es konnten diese daher nicht mehr als 5% betragen haben, entsprechend der Empfindlichkeit der verwendeten Geräte.

Um weiteren Einblick in den Oxydationsvorgang zu gewinnen, wurde das gebildete Kohlendioxyd, das vom gleichzeitig gebildeten freien Alkali gebunden wurde, bestimmt.

Aus Dodekadien-(1,11) wurde stets nur etwa 65% der berechneten Menge Sebacinsäure gebildet, die übrigen Oxydationsprodukte blieben in Wasser gelöst und mußten mit Äther daraus extrahiert werden. Identifiziert wurde neben beträchtlichen Mengen Essigsäure Azelainsäure. Das Ergebnis der *Raman*-Analyse sprach dagegen, daß letztere von beigemengtem β -Olefin stamme, auffällig war weiters, daß bei der Oxydation um $\frac{1}{3}$ zuviel CO_2 resultierte (β -ständige Doppelbindungen müßten ja die CO_2 -Bildung vermindern). Das Plus an CO_2 sowie die Essigsäure sind nicht nur durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Aceton entstanden, dies haben entsprechende Blindversuche bewiesen. Auch war in den Oxydationsprodukten keine Oxalsäure nachweisbar, die nach *H. Fournier* bzw. *E. Witzmann*⁸ bei Oxydation von Aceton mit KMnO_4 in Gegenwart von Alkali in äquivalenter Menge zum gebildeten CO_2 auftritt. Weiters erfolgte in Acetonlösung durch Kaliumpermanganat auch kein Abbau oder sonstige Veränderung von reiner Sebacinsäure, es sind daher die gefundenen Nebenprodukte nicht die Folge einer nachträglichen Veränderung derselben.

⁵ *A. D. Petrov* und *M. A. Chel'tsova*, Bull. Acad. sci. URSS. Classe sci. chim. 1940, 267.

⁶ *J. v. Braun* und *W. Sobecki*, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1918 (1911).

⁷ *J. Goubeau*, *E. Köhler*, *E. Lell*, *M. Nordmann* und *E. Tschentscher*, Beih. Nr. 56 z. Angew. Chem. (1948). — Vgl. auch *J. Goubeau* und *H. Seifert*, Mh. Chem. 79, 469 (1948).

⁸ *H. Fournier*, Bull. Soc. chim. France (4) 3, 259 (1908). — *E. J. Witzmann*, J. Amer. chem. Soc. 39, 2657 (1917).

Tabelle 1. Oxydation der Hexadecene.

Fraktion		Zusammensetzung der Fettsäurefraktionen				
Torr	° C	g	gef. S. Z. mg KOH/g	entspricht		ber. S. Z.
				g	Fettsäure	
25,9 g C ₁₆ H ₃₂ (aus Hexadecanol-(4)) vor AlCl ₃ -Behandlung mit 100 g KMnO ₄ in 11 Aceton zu 21,8 g Fettsäure und 0,9 g Neutralöl.						
1	48—93	2,45	528,4	1,67	Valerian	549
				0,78	Capron	483
1	93—123	1,74	373,5	0,96	Capryl	389
				0,78	Pelargon	355
1	123—133	7,45	294,0	4,91	Undecyl	301
				2,54	Laurin	280
1	133—143	5,32	276,1	4,16	Laurin	280
				1,16	Tridecyl	262
1	143—149	4,88	263	0,32	Laurin	280
				4,88	Tridecyl	262
		21,84				
24,3 g C ₁₆ H ₃₂ (aus Hexadecanol-(4)) nach AlCl ₃ -Behandlung mit 84 g KMnO ₄ in 800 ccm Aceton zu 16,27 g Fettsäure und 2,1 g Neutralöl.						
9	122—132	0,6	523,6	0,37	Valerian	549
				0,23	Capron	483
9	132—152	0,9	323,7	0,82	Caprin	326
				0,08	Undecyl	301
1,5	132—138	2,1	306,7	0,47	Caprin	326
				1,63	Undecyl	301
1,5	138—143	3,8	272,6	2,24	Laurin	280
				1,56	Tridecyl	262
1,5	143—148	4,1	258,4	3,24	Tridecyl	262
				0,85	Myristin	246
1,5	148—154	2,0	267,0	0,57	Laurin	280
				1,43	Tridecyl	262
	Rückstand	0,6	226,4	0,36	Pentadecyl . . .	231
				0,24	Palmitin	219*
		14,1				
30 g C ₁₆ H ₃₂ (aus Hexadecenol-(8)) vor AlCl ₃ -Behandlung mit 100 g KMnO ₄ in 11 Aceton zu 21,0 g Fettsäure und 9,7 g Neutralöl.						
2	85—94	3,54	442,2	0,75	Capron	483
				2,79	Önanth	431
2	94—102	9,03	406,4	3,68	Önanth	431
				5,35	Capryl	389
2	102—110	3,8	380,2	2,79	Capryl	389
				1,01	Pelargon	355
2	110—116	4,67	342,2	2,62	Pelargon	355
				2,05	Caprin	326
		21,04				

* Es dürfte aber nicht eine Säure C₁₅H₃₂COOH vorliegen, sondern die S. Z. nur durch beigemengtes Unverseifbares erniedrigt sein. Vgl. Anm. 13.

Fortsetzung der Tabelle 1.

Fraktion		Zusammensetzung der Fettsäurefraktionen				
Torr	° C	g	gef. S. Z. mg KOH/g	entspricht		ber. S. Z.
				g	Fettsäure	
25,8 g C ₁₆ H ₃₂ (aus Hexadecanol-(8)) nach AlCl ₃ -Behandlung mit 90 g KMnO ₄ in 11 Aceton zu 24,7 g Fettsäure und 0,8 g Neutralöl.						
1,5	75—84	2,1	483,2	0,06	Valerian	549
				2,04	Capron	483
1,5	84—93	5,4	436,7	0,60	Capron	483
				4,80	Önanth	431
1,5	93—102	7,84	406,4	3,25	Önanth	431
				4,59	Capryl	389
1,5	102—112	5,35	368,9	2,32	Capryl	389
				3,12	Pelargon	355
0,2	87—100	1,5	333,2	0,39	Pelargon	355
				1,16	Caprin	326
Rückstand		1,3	217,8			
		23,49				

Neben Dodekadien-(1,11) wurden Hexadekadien-(2,4)⁹ und Pentadecen-(1) in gleicher Weise behandelt. Die Ausbeuten an Laurin- bzw. Myristinsäure entsprechen nur im letzteren Falle besser. Die gebildete CO₂-Menge war besonders bei Hexadekadien wieder zu hoch. Auffällig war, daß auch bei der Oxydation des Pentadecen-(1) beträchtliche Mengen Essigsäure anfielen.

Die bisher ausgeführten Versuche, von denen die wesentlichsten hier mitgeteilt wurden, zeigen deutlich eine gewisse Ungenauigkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung an, die offensichtlich nicht lediglich aus der Isolierung und Analyse der Oxydationsprodukte resultiert. Das in zu großer Menge gefundene Kohlendioxyd, der erhöhte Anteil an niederen Säuren im Fettsäuregemisch und auch die bei Oxydation des Dodekadien-(1,11) gefundene Azelainsäure ließen sich sofort erklären, wenn man annimmt, daß zu einem gewissen Bruchteil ähnlich wie von Seliendioxyd¹⁰ die der Doppelbindung benachbarte CH₂-Gruppe angegriffen wird. Eine in kleinem Maße eintretende Hydroxylierung derselben würde, wie leicht einzusehen ist, eine weite Folge von Nebenreaktionen und Nebenprodukten nach sich ziehen. Es sind daher nunmehr Versuche im Gange, diese zunächst hypothetischen Zwischenprodukte zu fassen, bzw. ihr Auftreten zu beweisen, worüber gegebenenfalls berichtet werden wird.

⁹ Vgl. F. Drahowzal, Mh. Chem. 82, 767 (1951).

¹⁰ Vgl. G. Stein, Chemie 54, 146 (1941).

Die *Raman*-Aufnahme wurde vom Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien durchgeführt und ausgewertet, dafür sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Tabelle 2. Aus der Oxydation der Hexadecene ermittelte Zusammensetzung.

$C_{16}H_{32}$ g	Erhaltene Fett- säure	g	Entspricht	g	%	
					A	B
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(4) vor $AlCl_3$ -Behandlung.						
25,9	Valerian.	1,67	Hexadecen-(5) .	3,7	14,8	15,8
	Capron	0,78	Hexadecen-(6) .	1,5	6,0	6,4
	Pelargon	0,78	Hexadecen-(7) .	1,1	4,4	4,7
	Capryl	0,96	Hexadecen-(8) .	0,75	3,0	3,2
	Undecyl	4,91	Hexadecen-(5) .	5,91	23,6	25,02
	Laurin	7,02	Hexadecen-(4) .	7,86	31,4	33,5
	Tridecyl	6,04	Hexadecen-(3) .	6,32	25,3	27,0
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(4) nach $AlCl_3$ -Behandlung.						
24,3	Valerian.	0,37	Hexadecen-(5) .	—	—	—
	Capron	0,23	Hexadecen-(6) .	0,45	2,0	3,1
	Caprin	1,30	Hexadecen-(6) .	1,69	7,6	11,6
	Undecyl	1,70	Hexadecen-(5) .	2,05	9,3	14,1
	Laurin	2,81	Hexadecen-(4) .	3,15	14,2	21,6
	Tridecyl	6,22	Hexadecen-(3) .	6,52	29,5	44,7
	Myristin.	0,85	Hexadecen-(2) .	0,83	3,75	5,7
Pentadecyl ..	0,36	Hexadecen-(1) .	0,33	1,5	2,3	
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(8) vor $AlCl_3$ -Behandlung.						
30,0	Capron	0,75	Hexadecen-(6) .	1,44	7,1	7,15
	Önanth	6,47	Hexadecen-(7) .	11,15	54,9	55,3
	Capryl	8,14	Hexadecen-(8) .	6,34	31,2	31,5
	Pelargon	3,63	Hexadecen-(7) .	5,15	25,3	25,6
	Caprin	2,05	Hexadecen-(6) .	2,67	13,1	13,25
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(8) nach $AlCl_3$ -Behandlung.						
25,8	Valerian.	0,06	Hexadecen-(5) .	0,13	0,52	0,53
	Capron	2,64	Hexadecen-(6) .	5,14	20,5	21,0
	Önanth	8,05	Hexadecen-(7) .	13,78	55,0	56,3
	Capryl	6,91	Hexadecen-(8) .	5,37	21,5	22,0
	Pelargon	3,51	Hexadecen-(7) .	4,98	19,9	20,4
	Caprin	1,16	Hexadecen-(6) .	1,51	6,0	6,2

A = % des eingesetzten Hexadecens, abzüglich dem angefallenen Neutralöl.

B = % des Hexadecens, das entsprechend der angefallenen Fettsäuremenge oxydiert wurde; errechnen sich für ein Isomeres zwei verschiedene Werte (z. B. aus Önanth- und Pelargonsäure), so wurde zur Summenbildung jeweils der größere Wert herangezogen.

Tabelle 3. Oxydation anderer Substanzen.

Oxydierte Substanz	g	g gebildetes CO ₂		Erwartete Säure	g		% d. Th.	Anmerkung
		ber.	gef.		ber.	gef.		
Aceton allein ...	1000	—	0,926	—	—	—	—	m. 8g KMnO ₄ 5 Tage bei 35°
Pentadecen-(1) .	25,6	5,36	7,78	Myristin	27,7	22,5	81	108 g KMnO ₄ (theor. 61,1)
Dodecadien- -(1,11)	15,0	7,9	10,9	Sebacin.	18,2	11,9	65,3	143 g KMnO ₄ (theor. 95), 6 g Neben- produkt*
Hexadeca- dien-(2,4)	15,3	6,1	8,9	Laurin .	13,7	10,1	74	5% Tridecyl- säure, keine Bildung von Oxalsäure

* Von einer Probe der durch Ätherextraktion gewonnenen 6 g Nebenprodukt wurde am *Kofler*-Tisch 23mal die eutektische Schmelze abgesaugt und so Kristalle vom Schmp. 104 bis 106° erhalten. Mischschmp. mit Azelain-säure (vom Reinschmp. 106,3°): 104 bis 106°.

Experimenteller Teil.

Als homogenisierendes Lösungsmittel wurde bei der Oxydation stets Aceton verwendet. Es reagierte aber nicht nur handelsüblich reines Aceton, sondern auch ein von „*Mallinckrodt*“ als „Analytical Reagent“ bezogenes Präparat dermaßen stark, daß es nicht einfach durch Kochen mit überschüssigem KMnO₄ stabilisiert werden konnte. Es mußte erst mittels einer 75 cm hohen Füllkörperkolonne (Rücklaufverh. 1 : 35) fraktioniert werden, ehe einige Stdn. mit KMnO₄ unter Rückfluß sieden gelassen und davon abdestilliert wurde. Auch das so vorbehandelte Aceton war nicht absolut beständig gegen KMnO₄.

Die Oxydation wurde in einem mit Rückflußkühler, Thermometer, KPG-Rührer (vgl. Darstellung des Hexadecen-(2)-ol-(4)⁹) und Einwurfstutzen versehenen Vierhals-Schliffkolben ausgeführt. Der Rückflußkühler war mit einem Natronkalkrohr versehen. Das KMnO₄, das 2,10 mg CO₂/g enthielt, wurde im Achatmörser feinst gepulvert und so in die Acetonlösung (etwa 1 bis 1,3 l) des Olefins eingetragen, daß stets nur wenig überschüssiges Permanganat vorhanden war. Die Temp. wurde bei 35° gehalten. Die Zugabe wurde eingestellt, wenn die Permanganatfärbung 10 Stdn. bestehen blieb. Sie wurde durch einige weitere Tropfen (0,3 g) Olefin zum Verschwinden gebracht. Bei solcher Arbeitsweise war stets ein KMnO₄-Überschuß erforderlich ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der ber. Menge).

Das Aceton wurde abdestilliert und der Rückstand (Manganschlamm) mit heißem Wasser erschöpfend extrahiert. Mit einem aliquoten Teil der erhaltenen Lösung wurde die CO₂-Bestimmung¹¹ ausgeführt, der Rest wurde

angesäuert und, nachdem die sich dabei abscheidenden Säuren abgetrennt worden waren, die wäbr. Lösung im kontinuierlichen Flüssigkeitsextraktor von *H. Suida* und Mitarbeiter¹² mit Äther einige Tage extrahiert. Der Ätherrückstand enthielt nur bei der Oxydation des Dodekadien-(1,11) außer Essigsäure und eventuell Homologen derselben noch beträchtliche Mengen anderer Substanzen, die nicht mit den bei obigem Ansäuern sofort anfallenden Säuren identisch waren. Zur Erfassung eventuell im Manganschlamme verbliebener Säuren wurde dieser mit wäbr. SO_2 , Sulfit oder Oxalsäure zersetzt, angesäuert und restliche Carbonsäuren mit Äther aufgenommen. Beträchtliche Mengen waren aber nur nach der Oxydation des Pentadecen-(1) darin verblieben, bei der die Extraktion mit Wasser Schwierigkeiten machte. Zur Ermittlung des gebildeten CO_2 wurde hier nach der Oxydation unter CO_2 -Ausschluß abfiltriert, restliches Lösungsmittel aus dem Rückstand im Vak. verjagt, mit Wasser versetzt und CO_2 wie vorher bestimmt. Da bei dem dabei nötigen Kochen mit verd. HCl Myristinsäure unter merklicher CO_2 -Bildung mit dem Manganschlamme reagierte, mußte unter gleichen Bedingungen ein Blindversuch ausgeführt werden. Dafür wurde das von einem Oxydationsversuche erhaltene Manganschlamme-Fettsäuregemisch verwendet, aus dem durch Ansäuern und Aufkochen gebundenes CO_2 bereits verjagt worden war. Im Aceton war praktisch kein Alkalikarbonat gelöst.

Die bei der Oxydation erhaltene Sebacinsäure war nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmelzpunktsrein (Schmp. 133 bis 134°, S. Z. ber. 278,1, gef. 276,1). Von den erhaltenen Fettsäuren mußten dagegen unbedingt nach *Spitz* und *Hönig* Unverseifbares abgetrennt werden, da sie stets im gleichen Siedebereich liegende Neutralkörper enthielten. Die so gereinigten Fettsäuren wurden im Vak. fraktioniert und von den einzelnen Fraktionen die Säurezahlen ermittelt, aus denen die Zusammensetzung unter der Annahme berechnet wurde, daß nur die beiden der jeweils gefundenen Säurezahl benachbarten Fettsäuren in der betreffenden Fraktion enthalten seien¹³. Zuzufolge Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der niederen Fettsäuren wurden nur die höheren quantitativ erfaßt, so konnte auch die Valeriansäure nur zum Teil isoliert werden.

Behandlung von Hexadecen mit AlCl_3 .

250 g Hexadecen (Sdp., 145 bis 146°, $n_D^{20} = 1,4425$, aus Hexadecanol-(4)) wurden mit 175 cm CCl_4 verdünnt, auf 5° abgekühlt und mit 7,5 g im Vak. sublimiertem AlCl_3 versetzt. Es wurde 200 Stdn. bei 15° gerührt, 175 cm Wasser zugesetzt und noch weitere 2 Stdn. durchmischt. Von der wäbr. Phase abgetrennt, wurde gründlich mit verd. HCl und schließlich mit Wasser chlorfrei gewaschen, getrocknet und CCl_4 abdestilliert. Anschließend wurden bei 10 Torr die von 140 bis 160° übergehenden Anteile (115 g) übergetrieben und daraus durch Fraktionierung 29 g Hexadecen vom Sdp., 142 bis 145° wiedergewonnen.

¹¹ Nach *Fresenius-Classen*, vgl. *R. Strebing*, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, Bd. I, S. 30. Wien: F. Deuticke. 1936.

¹² *H. Suida* und *G. Wagner*, Öl und Kohle 39, 615 (1943).

¹³ Die Trennung nach *Spitz* und *Hönig* ist aber nie ganz vollkommen und bereits geringfügige Beimengungen an Unverseifbarem in den Fettsäurefraktionen verschieben die aus den S. Z. errechneten Ergebnisse bedeutend, wie man sich leicht durch Rechnung überzeugen kann.

Das aus Hexadecanol-(8) dargestellte Hexadecen wurde in gleicher Weise behandelt. 200 g Hexadecen (Sdp., 142 bis 143°, $n_D^{20} = 1,4426$) in 100 ccm CCl_4 bei + 5° mit 6 g AlCl_3 versetzt, 200 Std. bei 15° wie oben gerührt und aufgearbeitet, ergab 26,3 g Hexadecen vom Sdp., 145 bis 146°. $n_D^{20} = 1,4439$.

Darstellung von Dodekadien-(1,11).

Nach der bei Hexadecen-(2)-ol-(4) beschriebenen Arbeitsweise⁹ wurde aus 337 g (2,2 Mol) 1,6-Dichlorhexan (Sdp., 77 bis 78°, ber. Cl 45,7, gef. Cl 45,4) und 146 g (6 Mol) Magnesiumgrieß unter Verwendung von 11 Äther die Grignardsche Verbindung dargestellt. Dann wurde in N_2 -Atmosphäre von nicht umgesetztem Mg in einen gleichen 2-l-Vierhalskolben abgegossen und mit 315 g Allylchlorid (Sdp., 75,6 bis 44,8 bis 45°) gekuppelt.

Wie üblich aufgearbeitet und destilliert, wurden bloß 119 g einer allerdings fast chlorfreien Fraktion erhalten, die bei 9 Torr von 80 bis 95° übergingen, während 104 g höhersiedender Rückstand verblieben, der wie der Vorlauf beträchtlich Cl enthielt. Das Destillat wurde einige Tage über Na-Draht in der Kälte stehen gelassen und filtriert. Abermals fraktioniert, wurden 101 g Dodekadien-(1,11) erhalten (Sdp., 80,7 bis 81,2°, $d_4^{20} = 0,7671$, $n_D^{20} = 1,4401$; A. D. Petrov und Mitarbeiter⁴: Sdp., 80 bis 83°, $d_4^{20} = 0,7702$, $n_D^{20} = 1,4400$).

Die Destillation des verbliebenen Rückstandes ließ deutlich zwei größere Fraktionen erkennen, die offenbar einer der Kupplung mit Allylchlorid vorangegangenen Di- bzw. Trimerisierung der Grignard-Verbindung entstammten. (Es destillierten bei 1 Torr 43 g von 125 bis 137° über und dann bei 0,1 Torr 10,3 g von 148 bis 155°; in den übrigen Siedebereichen destillierte nur wenig über.)

Zusammenfassung.

An zwei verschiedenen Hexadecenen wurde beobachtet, daß mit wasserfreiem Aluminiumchlorid unter zur teilweisen Polymerisation führenden Bedingungen keine nennenswerte Isomerisierung erfolgt. Die zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in Acetonlösung ausgeführte Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde bei verschiedenen Olefinen, vor allem reinem Dodekadien-(1,11), versucht und die beschränkte Genauigkeit dieses Verfahrens festgestellt.

Zur Kenntnis der Reaktionsweise von Grignard-Verbindungen in Gegenwart von Pyridin.

Von
F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 28. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Bei den in früheren Arbeiten durchgeführten Synthesen von Diolefinen mit Hilfe der *Grignardschen* Reaktion wurde ein Einfluß von Pyridin auf die Reaktionsweise der Organomagnesiumverbindungen festgestellt. Zur Darstellung von „individuellen *Grignard*-Verbindungen“ wird vielfach der Zusatz kleiner Mengen tert. Amine empfohlen und bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs wird unter anderem Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Andererseits wurde auch vielfach von der zu beobachtenden heftigen Reaktion des Pyridins mit *Grignard*-Lösungen berichtet und die Möglichkeit, so Alkylreste usw. in den Pyridinring einzuführen, studiert. Es wird allgemein angenommen, daß unter nicht zu scharfen Bedingungen lediglich Anlagerungsverbindungen entstehen, da Verbindungen mit aktivem Wasserstoff daraus noch den entsprechenden Kohlenwasserstoff bilden. Es wurde meines Wissens aber bisher nie untersucht, wie diese Anlagerungsverbindungen mit Carbonylverbindungen reagieren.

Die von mir mit Butylmagnesiumbromid ausgeführten Versuche zeigten, daß die nach Zugabe von Pyridin sich bildende Anlagerungsverbindung wohl mit Butanal reagierte, aber dabei viel uneinheitlichere Produkte gab, als die übliche ätherische Lösung der *Grignard*-Verbindung. Der Siedebereich des Reaktionsproduktes war wesentlich verbreitert und bedeutende Mengen an tiefer und höhersiedenden Verbindungen waren an Stelle des Octanol-(4) gebildet worden. Wesentlich mehr Octanol-(4) entstand dagegen (37 % d. Th.), wenn der ätherischen *Grignard*-Lösung das Butanal gleichzeitig mit dem Pyridin zugesetzt wurde (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Fraktionierung der Reaktionsprodukte von Butylmagnesiumbromid, Pyridin und Butanal.

Torr	Siedebereich	Zugabe von Pyridin und Butanal					
		getrennt			gleichzeitig		
		g	% des Destillates	n_D^{20}	g	% des Destillates	n_D^{20}
748	115—130	19	20,6	—	10	11,8	—
748	130—160	35	38	1,4305	11,3	13,4	—
9	55—69,5	—	—	—	15,1	17,9	—
9	69,5—72,5	—	—	—	28,7	34	1,4251 ¹
9	72,5—80	—	—	—	6,2	7,3	1,4252
9	80—110	11,8	12,8	1,4358	13,2	15,6	1,4420
9	110—130	10,6	11,5	1,4425			
9	130—150	10,6	11,5	1,4490			
9	150—162	5,1	5,5	1,4508	—	—	—
		92,1			84,5		

Auch die Anlagerungsverbindung von Äthylmagnesiumbromid und Pyridin reagierte mit Butanal zu einem Stoffgemisch von weitem Siedebereich, dessen Gehalt an Hexanol-(3) gering war und das Buttersäureester sowie Butyläther enthielt. Viel einheitlicher war dagegen der gleichzeitig entstandene hochsiedende ölige Anteil; er bestand in der Hauptmenge aus 4-Äthyl-octandiol-(3,5). Das Butanal war folglich erst teilweise zum Aldol und teilweise wohl auch noch zu höheren Verbindungen kondensiert worden, ehe es mit der *Grignard*-Pyridinverbindung reagierte. Die Hydroxylgruppe des Aldols läßt auch das bei der Kupplung entweichende, mit leuchtender Flamme brennende Gas als gebildetes Äthan erklären.

Die Bildung der Anlagerungsverbindung zwischen *Grignard*-Reagens und Pyridin, die unter starker Wärmeentwicklung erfolgt — wobei die Masse fest wird —, vermindert die Reaktionsfähigkeit gegenüber Aldehyd bedeutend, so daß die Kupplung dann wesentlich langsamer abläuft, wodurch offenbar Zeit zur Aldolkondensation und zu den übrigen Nebenreaktionen gewonnen wird. Die vorhin erwähnte beträchtliche Bildung von Octanol-(4) bei gemeinsamer Zugabe von Aldehyd und Pyridin zur ursprünglichen *Grignard*-Lösung zeigt, daß die freie Organomagnesiumverbindung am raschesten mit dem Aldehyd reagierte und mit dem gleichzeitig zugegebenen Pyridin nur wenig Anlagerungsverbindung bildete, denn Aldolkondensation und andere Nebenreaktionen traten wesentlich geringer ein, obgleich der Aldehyd im Überschuß eingesetzt war.

¹ Nach *M. Tout*, C. r. Acad. Sci. Paris **202**, 1339 (1936): Octanol-(4) Sdp.₁₇: 81°, n_D^{20} = 1,4248.

Nicht ersichtlich ist jedoch, ob die Anlagerungsverbindungen selbst die Nebenreaktionen auslösen oder ob diese nur durch deren verlangsamte Kupplungsgeschwindigkeit mit Carbonylverbindungen stärker hervortreten, denn z. B. die bei der Kupplung mit Aldehyd entstehenden gemischten Magnesiumalkoholate haben ja nach Beobachtungen von V. Grignard² an und für sich ähnlich kondensierende Wirkung.

Picolin oder auch Picolylbromid gaben ebenfalls Anlagerungsverbindungen mit Äthylmagnesiumbromid, die dann in gleicher Weise reagierten. Auch überschüssiges Grignard-Reagens reagierte anscheinend nicht mit dem Brom des Picolylbromides, jedenfalls ließen sich höher alkylierte Pyridinverbindungen im Reaktionsprodukt nicht fassen. Zur Darstellung der Brompicoline, von denen bisher meines Wissens sich nur das β -Brompicolin durch Bromierung gewinnen ließ, wurde die Arbeitsweise von E. Dehnel³ modifiziert und es konnte sowohl das α -Picolin als auch ein Gemisch von β -, γ -Picolin bromiert werden, worüber im Versuchsteil berichtet wird. Auch die Picoline setzten sich offenbar wie das Pyridin im molaren Verhältnis mit dem Grignard-Reagens um.

Über die Reaktionsweise der Anlagerungsverbindungen mit anderen Carbonylverbindungen sowie über das Verhalten bei Verwendung anderer Basen wird getrennt berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Reaktion von Butylmagnesiumbromid, Pyridin und Butanal. Eine aus 49 g (2 Mol) Magnesiumgrieß, 168 g (1,2 Mol) Butylbromid (Sdp. 100,5 bis 101,5°) und 350 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung wurde in gleiche Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde mit einer ätherischen Lösung (1:1) von 80 g (1 Mol) redestilliertem und über BaO getrocknetem Pyridin unter Rühren und Kühlung so langsam versetzt, daß vor jeder weiteren Zugabe die Masse ausreagiert hatte. Es zeigte sich, daß sich nur 50 g Pyridin — also molare Mengen — umsetzten und mit den restlichen 30 g keine Reaktion mehr erfolgte. Es bildete sich auch bei Ansätzen mit bedeutend mehr Äther stets eine feste Masse, die nicht mehr rührbar war und die an der Eintropfstelle des Pyridins verschiedene Farben (gelb, rosa bis bläulich) zeigte. Anschließend wurden 72 g (1 Mol) einer ätherischen Lösung von Butanal (über CaCl_2 getrocknet und redestilliert, Sdp. 73 bis 74,5°) zugegeben. Es wurde auf Eis gegossen und wie kürzlich berichtet⁴, nach Zugabe von etwas HCl erst äther. und wäßr. Phase weitgehendst getrennt, ehe basische Magnesiumsalze durch weitere Salzsäure gelöst wurden. Die wäßr. Lösung wurde mehrmals mit Äther extrahiert und die gesammelten Ätherextrakte mit verd. HCl, gesättigter NaHSO_3 -Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet; dann alles bis 115° Siedende abdestilliert und fraktioniert. Das Ergebnis der Destillation ist aus der Tabelle 1 ersichtlich.

² V. Grignard und M. Dubien, C. r. Acad. Sci. Paris **177**, 299 (1923). — V. Grignard und M. Fluchaire, Ann. Chimie (10) **9**, 5 (1928).

³ E. Dehnel, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2498 (1900).

⁴ F. Drahowzal, Mh. Chem. **82**, 767 (1951).

In die andere Hälfte der *Grignard*-Lösung wurde unter Eiskühlung eine Mischung von 80 g Pyridin, 72 g Butanal und 200 ccm Äther eingerührt. Unter äußerst heftiger Reaktion wurde die Masse bald sehr zähflüssig und erstarrte zur Gänze noch vor beendeter Zugabe. Es wurde wie vorher aufgearbeitet und destilliert. Bei der Fraktionierung (vgl. Tabelle I) wurden 28,7 g Octanol-(4) (Sdp., 69,5 bis 72,5°, $n_D^{20} = 1,4256$), das sind 36% d. Th., erhalten.

Reaktion von Äthylmagnesiumbromid, Pyridin und Butanal. Eine aus 36 g (1,5 Mol) Magnesiumspänen, 165 g (1,5 Mol) Äthylbromid und 150 ccm Äther bereitete *Grignard*-Lösung wurde mit 120 g (1,5 Mol) Pyridin versetzt, das mit 130 ccm Äther verdünnt war. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde $\frac{1}{2}$ Std. am Wasserbad erwärmt und 108 g (1,5 Mol) Butanal, das ebenfalls in 110 ccm Äther gelöst war, hinzugefügt; die Umsetzung war wohl heftig, aber ungleich schwächer als bei pyridinfreien *Grignard*-Lösungen. Auffällig war das von Gasentwicklung begleitete Schäumen der Masse beim Erwärmen. Nach 12 Stdn. wurde wie oben mit Eis und Salzsäure zersetzt, dann aber die wäßr. Phase nach mehrfacher Extraktion mit Äther alkalisch gemacht und wasserdampfdestilliert; aus dem Destillat wurde durch Extraktion mit Chloroform 80% des eingesetzten Pyridins gewonnen, in dem sich bei anschließender Destillation keine Homologen nachweisen ließen.

Die Destillation des Ätherextrakts gab ein Destillat mit stetig ansteigender Siedelinie ohne Haltepunkt, das aber stickstofffrei war. An tiefersiedenden Anteilen wurde etwas Hexanol-(3) mit geschmolzenem CaCl_2 abgetrennt (Sdp. 135°, $n_D^{20} = 1,4113$). Der bei teilweiser Verseifung und nachherigem Ansäuern der Fraktionen vom Sdp. 120 bis 125° und vom Sdp., 54 bis 56° (Sdp.₇₄₁ 164 bis 167°) auftretende Geruch nach Buttersäure deutete auf die Bildung von Äthyl- und Butylbutyrat. Der nach Entfernen des Alkohols und des Esters (mit verd. H_2SO_4) verbleibende Neutralkörper enthielt vermutlich Butyläthyl- und Dibutyläther. Nach der hohen Lichtbrechung dieser Fraktionen (1,427 bis 1,44) müssen aber noch andere Körper darinnen enthalten sein.

Vor allem wurden die 34 g höhersiedender Substanz untersucht, von der bei 0,02 Torr 6,4 g von 61 bis 85°, 14,6 g bei 85° und 7,6 g von 85 bis 130° überdestillierten. Da die Untersuchung des bei 85°/0,02 Torr überdestillierten zähen Öles ($D_4^{20} = 0,9263$, $n_D^{20} = 1,4529$) trotz ziemlich abweichender C,H-Bestimmung auf 4-Äthyl-octandiol-(3,5) schließen ließ, ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$, ber. M = 174,28, C 68,8, H 12,75, akt. H 11,56 mg/g; gef. M 176, C 67,6, H 12,9, akt. H 11,8 mg/g), wurde 4-Äthyl-octandiol-(3,5) dargestellt.

Es wurde dazu aus 13 g Mg und 58 g Äthylbromid erhaltenes Äthylmagnesiumbromid unter Luftausschluß allmählich zu in Äther gelösten, frisch gewonnenen 42 g Butyraldol⁵ einfließen gelassen und nach beendeter Reaktion in üblicher Weise aufgearbeitet. Neben der bei 10 Torr zwischen 135 bis 144° übergelenden Fraktion von 16,3 g (36% d. Th., $D_4^{20} = 0,9287$, $n_D^{20} = 1,4526$) waren außer 5 g Vorlauf beträchtliche Mengen höhersiedender Substanzen (5,6 g von 90 bis 110° bei 0,25 Torr und 13 g von 110 bis 160° bei 0,01 Torr mit $n_D^{20} = 1,4620$) entstanden, ganz analog der Umsetzung von Pyridin-*Grignard*-Lösungen mit Butanal.

⁵ Dargestellt nach W. S. Batalin und S. E. Slawina, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. 7 (69), 202 (1937) (russ.); Chem. Zbl. 1937 I, 4773.

Die mit Äthylmagnesiumchlorid, Pyridin und Butanal ausgeführten Reaktionen nahmen denselben Verlauf wie bei Bromid. Wurde zwischen Pyridin- und Aldehydzugabe ein Großteil des Äthers abdestilliert — wobei sich die Reaktionsmasse rot verfärbte —, so trat die Aldolkondensation in verstärktem Maße auf, vor allem fanden sich noch mehr höher kondensierte Produkte im Reaktionsgemisch.

Picolin und Picolylbromid. Aus rohen Pyridinbasen wurden durch Destillation die bis 145° siedenden Anteile gewonnen und mit festem KOH bei ungefähr 70° von Wasser befreit und getrocknet. Anschließend wurde mit Hilfe einer mit Vakuummantel versehenen 80 cm hohen Füllkörperkolonne unter 70fachem Rücklauf fraktioniert. Nach Abdestillieren des Pyridins wurden zwischen 127 und 129° 281 g α -Picolin (Pikrat: Schmp. 162 bis 163°)⁶ und zwischen 142 und 143° 420 g des β - und γ -Picolingemisches abgenommen.

Zur Bromierung wurden im Bombenrohr unter Kühlung 9,3 g (0,1 Mol) α -Picolin in 5 g (0,05 Mol) konz. H_2SO_4 eingetragen, eine Lösung von 16 g (0,2 Mol) Brom in 20 cm Tetrachlorkohlenstoff dazugegeben und nach Zuschmelzen des Rohres 70 bis 80 Stdn. auf 155 bis 160° erhitzt. Der nach Erkalten und Abblasen des HBr-Überdruckes erhaltene zweiphasige Rohrinhalt wurde mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült und, wenn nötig, mit gesättigter Bisulfittlösung von elementarem Brom befreit. Nach Abtrennen des Tetrachlorkohlenstoffes wurde mit Benzol überschichtet, gesättigte Sodalösung bis zur schwach phenolphthalein-alkalischen Reaktion zugegeben und nach Abscheiden der wäßr. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die so erhaltene Picolylbromidlösung wurde bei den Versuchen gleich als solche verwendet. Schon die benzolische Lösung brennt stark auf der Haut, reizt äußerst die Augen und verharzt sehr rasch. (Pikrat: Schmp. $143,5$ bis $144,5^{\circ}$; $C_{12}H_9O_7N_4Br$, M 401,1; ber. Br 19,91; gef. Br 19,56.)

Die Versuche mit dem Gemisch β -, γ -Picolin verliefen ganz analog. Pyridin wurde dagegen unter diesen Bedingungen nicht bromiert und ließ das Brom unverbraucht zurück. Beim Versuch, zur Bromierung des Picolins an Stelle von konz. H_2SO_4 wie E. Dehnel³ konz. HCl zu verwenden, wurde wohl alles Brom verbraucht, doch konnte kein Picolylbromid erhalten werden, das Reaktionsprodukt hatte auch nicht die charakteristische Reizwirkung auf Haut und Augen.

Zusammenfassung.

Anlagerungsverbindungen aus Grignard-Reagens und Pyridinbasen wurden mit Butanal zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich, daß die normale Carbinolbildung hierbei nur in geringem Maße eintritt und bedeutende Mengen anderer Produkte, vor allem das Diol, das einer Kupplung mit Butyraldol entspricht, auftreten. Außerdem wird über ein günstiges Bromierungsverfahren für Picolin berichtet.

⁶ A. Tschitschibabin und O. Seide, J. russ. physik.-chem. Ges. **46**, 1216 (1914). (Beilst. 1. Erg. XX/XXII, S. 83.) Schmp. 163° .

Über eine neue Methode zur Darstellung von 1,2,4-Triazinen.

Von
K. Schlögl und G. Korger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Von den drei möglichen Formen des Triazins, die sich durch die Stellung der 3 N-Atome im Ring voneinander unterscheiden, sind in der Literatur bisher nur die symmetrischen 1,3,5-Triazine ausführlich beschrieben, von denen eine große Zahl durch Polymerisation von Nitrilen zugänglich ist. Der 1,2,3-Triazintypus ist im allgemeinen nur in kondensierten Ringsystemen, z. B. dem des Benzotriazins bekannt. Die dritte mögliche Form, die der 1,2,4-Triazine, nimmt insofern eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Typen ein, als sie zwar als solche bekannt, jedoch bisher bei weitem nicht das Interesse beansprucht hat, das den symmetrischen Verbindungen zukommt. Das hat seinen Grund in der Tatsache, daß nur bestimmte substituierte Oxo-triazine etwas leichter zugänglich sind.

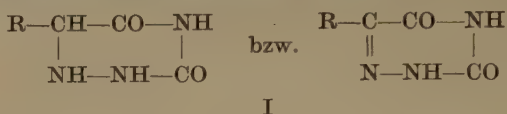
Es gelang uns nun, ausgehend von α -Aminosäurederivaten, einen Weg zu finden, der zur Darstellung von Dioxo-1,2,4-triazinen allgemein anwendbar sein dürfte. Hierüber wollen wir im folgenden berichten.

Die wichtigsten Methoden zur Darstellung von 1,2,4-Triazinen sind die Umsetzung von α,β -Diketonen mit Derivaten des Aminoguanidins¹ oder mit Semicarbazid¹ und der Ringschluß von α -Ketosäuresemicarbazonen²,

¹ J. Thiele und R. Bihan, Liebigs Ann. Chem. **302**, 299 (1898). — J. B. Ekeley und A. A. O'Kelly, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2731 (1928). — Satish Chandra De, Quart. J. Ind. Chem. Soc. **4**, 183 (1927); **7**, 361 (1930). — Derselbe und Paresh Chandra Dutta, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2604 (1931).

² J. Bougault, C. R. Acad. Sci. Paris **159**, 83, 631 (1914). — M. Busch und K. Küspert, J. prakt. Chem. (2) **144**, 273 (1936). — E. Cattelain, C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 1656 (1939); Bull. Soc. chim. France **11**, 47 (1945).

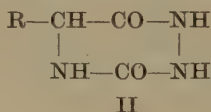
bzw. von α -Semicarbazino-fettsäuren³ unter der Einwirkung von Alkali. Bei den beiden letzten Methoden entstehen partiell oder vollständig hydrierte 3,5-Dioxo-1,2,4-triazine der allgemeinen Struktur I.



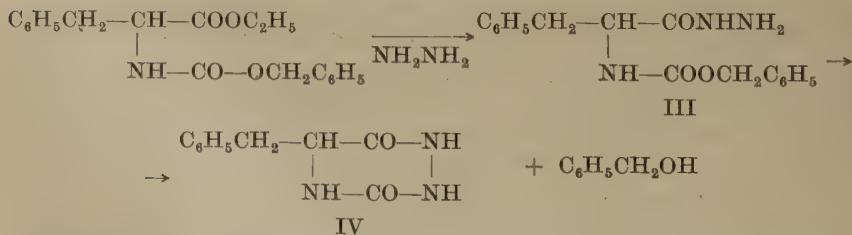
Manmohan Sen⁴ konnte zeigen, daß Derivate des 1,2,4-Triazins aus N-substituierten Acylglycinen durch Umsatz mit Hydrazinen erhältlich sind.



Uns gelang es nun, substituierte Hexahydro-dioxo-triazine der Struktur II darzustellen, die die Sauerstoffatome in 3,6-Stellung tragen und die bisher noch nicht beschrieben sind.



Bei der Darstellung des N-Cbzo-DL-phenylalanin-hydrazids III⁵ aus dem entsprechenden Äthylester und Hydrazinhydrat in abs. äthanolischer Lösung machten wir die Beobachtung, daß beim Erhitzen des Esters mit mehr als der molaren Menge Hydrazin nicht das gewünschte Hydrazid III entsteht, sondern die Reaktion einen völlig anderen Verlauf nimmt. Das dabei entstehende Produkt kristallisiert erst nach einigem Erhitzen und starkem Einengen der wäßrigen Lösung, während das Hydrazid III in Wasser praktisch unlöslich ist. Da jedoch das vor der Wasserbehandlung vorliegende zähe Öl zunächst nicht zur Kristalli-



³ J. Thiele und J. Bailey, Liebigs Ann. Chem. **303**, 75 (1898). — J. Bailey und D. Wesson, Amer. Chem. J. **28**, 396.

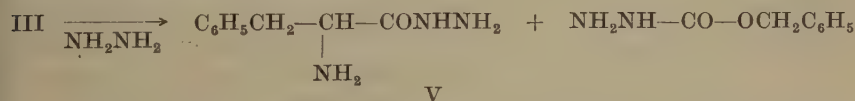
⁴ Manmohan Sen, J. Indian chem. Soc. **6**, 1001 (1929).

⁵ F. Wessely, K. Schlögl und G. Korger, Mh. Chem. **82**, 671 (1951).

sation gebracht werden konnte, untersuchten wir die nach dem Verkothen resultierende Verbindung IV. Es war möglich, daß IV nicht das ursprüngliche Umsetzungsprodukt darstellte, sondern aus diesem erst sekundär durch die Wasserbehandlung entstanden war. IV schmolz bei 205 bis 206°, war leicht in verd. Alkalien, nicht aber in verd. Säuren löslich. Die Analyse führte zu der Summenformel $C_{10}H_{11}O_2N_3$ und unterscheidet sich von der des Hydrazids III durch den Mindergehalt von C_7H_8O . Dies entspricht gerade dem Benzylalkohol. Es lag daher nahe, anzunehmen, daß IV aus dem Äthylester über das primär gebildete Hydrazid III durch Abspaltung von Benzylalkohol entstanden sei. Bei IV würde es sich somit um das 5-Benzyl-3,6-dioxo-hexahydro-1,2,4-triazin handeln. Daß das Hydrazid III ein Zwischenprodukt darstellte, ergab sich daraus, daß IV auch aus diesem durch Hydrazinbehandlung und anschließende Wasserverkothung zu erhalten war. Über den Mechanismus der Abspaltung von Benzylalkohol aus dem Hydrazid III konnte zunächst keine Aussage gemacht werden. In der hier formulierten Form stellt die Bildung des Triazins eine Anomalie der Hydrazinspaltung dar. Es werden nämlich säureamidartige Bindungen, wie sie ja auch in der N-Cbzogruppierung vorliegen, im allgemeinen durch Hydrazin so gespalten, daß Acylhydrazine und die Verbindungen mit freier Aminogruppe entstehen⁶.



Diese Reaktion hat kürzlich sowohl zur Synthese von Peptiden⁷, als auch zur Abspaltung der Peptidseitenkette aus den Mutterkornalkaloiden⁸ Anwendung gefunden. Es wäre also für unseren Fall zu erwarten gewesen, daß aus dem Hydrazid III durch überschüssiges Hydrazin das DL-Phenylalaninhydrazid V und das Hydrazid des Kohlensäure-mono-benzylesters entstehen würde.



Abgesehen davon, daß die Substanz IV in den Analysenwerten wesentlich von V differiert und mit dem bereits beschriebenen N-Cbzohydrazin⁹ nicht identisch war, konnten wir durch die Synthese des bisher nicht bekannten DL-Phenylalanin-hydrazids V beweisen, daß IV auch mit diesem nicht identisch ist. Dadurch gewann aber die schon durch die Analyse nahegelegte Konstitution IV sehr an Wahrscheinlichkeit.

⁶ H. R. Ing und R. H. F. Manske, J. chem. Soc. London **1926**, 2348.

⁷ J. C. Sheehan und V. S. Frank, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1856 (1949).

⁸ A. Stoll, Th. Petrzilka und B. Becker, Helv. chim. Acta **33**, 57 (1950).

⁹ N. Rabjohn, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1181 (1948).

Wir gingen nun daran, weitere Beweise für die Struktur von IV als Triazin zu sammeln. Beim 4stündigen Kochen mit konz. HCl erhielten wir eine beträchtliche Menge an unverändertem Ausgangsmaterial zurück. Erst die Hydrolyse im Einschlußrohr bei 130° führte zur Spaltung des Moleküls. An Spaltstücken konnten wir Phenylalanin, CO₂ und Hydrazin eindeutig nachweisen. Aus diesen Spaltstücken läßt sich außer der von uns angenommenen Struktur nur noch die eines Imidazolidins der Formel IV A ableiten, die aber aus später zu erwähnenden Gründen als äußerst unwahrscheinlich abzulehnen ist. Die Löslichkeit unserer Verbindung in Alkali spricht weiter für ein Oxo-triazin, da ja diese Verbindungen infolge Tautomerie Alkalisalze bilden können.

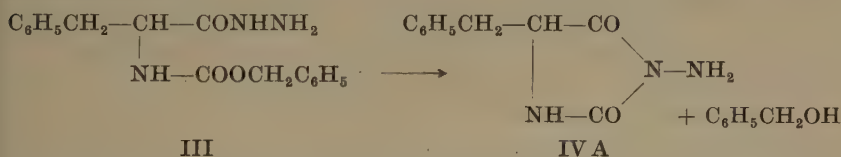
Von großer Bedeutung war nun die Tatsache, daß IV auch bei der Hochvak.-Destillation des Hydrazids III in guten Ausbeuten entstand, wobei es möglich war, den abgespaltenen Benzylalkohol sowohl als 3-Nitrophthalat als auch durch sein UV-Spektrum eindeutig nachzuweisen. Daß es sich bei der Triazinbildung aus dem Hydrazid III in summa um eine Abspaltung von Benzylalkohol handelt, folgt auch daraus, daß es uns gelang, IV auch durch Umsetzung des N-Carbomethoxy¹⁰-DL-phenylalaninhydrazids mit überschüssigem Hydrazin und anschließende Wasserverkochung zu erhalten. Dabei muß Methylalkohol abgespalten werden. Diese Abspaltung dürfte aber nicht so glatt erfolgen, wie die des Benzylalkohols, da die Hochvak.-Destillation der Cmo-Verbindung kein Triazin lieferte. Im Falle der anderen, noch zu besprechenden Aminosäuren konnte bei ihren Cmo-derivaten überhaupt kein Ringschluß zu den Triazinen erreicht werden.

Hatten wir bisher immer nur mit einem relativ großen Überschuß an Hydrazin (10 bis 15 Mol) gearbeitet, so schien es uns interessant, die Hydrazinmenge zu variieren. Dabei konnten wir, ausgehend vom N-Cbzo- und N-Cmo-hydrazid des Phenylalanins die Feststellung machen, daß bis zu einer Menge von 2 Mol Hydrazin herab noch die Bildung von IV in guten Ausbeuten festzustellen war, während sie bei 1 Mol Hydrazin rasch absank. Die beiden Hydrazide, längere Zeit allein in Äthanol erhitzt, lieferten keine Spur von Triazin. Auffällig war, daß in den Fällen, wo das Reaktionsprodukt der Umsetzung mit überschüssigem Hydrazin nicht mit Wasser erhitzt wurde, ebenfalls keine Bildung des Triazins zu beobachten war. Jedoch erwies sich die Vermutung, daß sich IV überhaupt erst aus dem N-Cbzo bzw. Cmo-phenylalaninhydrazid durch das Erhitzen mit Wasser bildete, wie das Experiment zeigte, als hinfällig. Das Erhitzen dieser Hydrazide in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Dioxan, Toluol und Xylol, erwies sich hier, wie in allen anderen Fällen, ohne jeden Erfolg, da immer nur Ausgangs-

¹⁰ Der Carbomethoxyrest wird in Hinkunft mit Cmo- bezeichnet.

material zurückerhalten wurde. Nur die Hochvak.-Destillation lieferte — und zwar nur in den Fällen der Cbzo-hydrazide, soweit sich die Triazine unzersetzt destillieren oder sublimieren ließen — wechselnde Ausbeuten an den gewünschten Triazinen, die aber nur im Falle des Phenylalanins präparativ verwertbar waren.

Nun berichtete *Manmohan Sen*⁴, daß bei der eingangs erwähnten Umsetzung von N-subst. Acylglycinen mit Hydrazinen in abs. Äthanol neben den erwarteten Triazinen auch noch Amino-imidazoline gebildet werden, und zwar dann, wenn $R' = H$. Für unseren Fall würde das bedeuten, daß die Abspaltung von Alkohol auch folgendermaßen verlaufen könnte:



Jedoch glauben wir die Bildung des Imidazolidins IV A aus folgenden Gründen ausschließen zu können: Es ist sehr unwahrscheinlich, daß das im Hydrazid III schon einmal säureamidartig gebundene N-Atom noch eine zweite solche Bindung eingeht, wie dies beim Imidazolidin IV A der Fall sein müßte. Ferner spricht gegen die Annahme der Formel IV A die unlöslichkeit unserer Verbindung in verd. Säuren. Als endgültige Beweise gegen die Imidazolidinstruktur glauben wir folgende Tatsachen annehmen zu können:

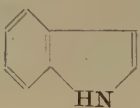
- a) Die Bestimmung des Aminostickstoffes nach *van Slyke* verlief negativ.
- b) Beim Schütteln der wäßrigen Lösung von IV mit Benzaldehyd unter Zusatz von wenigen Tropfen verd. H_2SO_4 , sowie beim 1stündigen Erhitzen mit Aceton konnten wir nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten, während eine Verbindung der Formel IV A mit diesen Reagenzien hätte reagieren müssen.
- c) IV reduziert in schwach schwefelsaurer Lösung Permanganat in der Kälte nicht, während Hydrazide, zu denen auch IV A gehört, Permanganat glatt entfärben.

Es scheint somit gesichert, daß dem Produkt IV tatsächlich die Struktur eines 5-Benzyl-3,6-dioxo-hexahydro-1,2,4-triazins zukommt.

Da die Umwandlung der N-Cbzo- α -aminosäureester bzw. deren Hydrazide durch Behandlung mit Hydrazinhydrat und nachfolgendes Verkochen mit Wasser eine gute (vor allem in den Fällen höherer Aminosäuren) und überdies bequeme Möglichkeit zur Darstellung von 1,2,4-Triazinen zu bieten schien, waren wir bestrebt, die beim Phenylalanin aufgefundene Reaktion auch auf verschiedene andere, uns zur Verfügung stehende Aminosäuren auszudehnen.

Die von uns dargestellten Triazine finden sich in der Tabelle 1, ihre wichtigsten Eigenschaften in Tabelle 2 (exp. Teil). Sowohl der Cbzo-DL-tryptophan- als auch der Cbzo-L-tyrosinester lieferten die Triazine in zirka 70%iger Ausbeute, während beim Leucin die Ausbeute nur mehr 42% betrug. Zusammen mit der später zu erwähnenden, noch schlechteren Ausbeute beim Alanin (26%) ergibt sich daraus die Tatsache, daß der Ringschluß um so leichter vor sich zu gehen scheint, je größer der Rest R ist. Die aus den aktiven Tyrosin- und Leucineestern erhaltenen Triazine erwiesen sich als optisch inaktiv, was voraussichtlich auf die lange Behandlung mit Hydrazin in der Hitze zurückzuführen sein dürfte.

Tabelle 1. Dioxo-hexahydro-1,2,4-triazine.

$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{NH} \end{array}$			
Nr.	Triazin aus	R =	Ausbeute ¹¹ %
1	DL-Alanin	CH ₃ —	26
2	L-Leucin	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —	42
3	DL-Phenylalanin	C ₆ H ₅ CH ₂ —	76
4	L-Tyrosin	HO  CH ₂ —	70
5	DL-Tryptophan	 CH ₂ —	71

Bei den von uns dargestellten Triazinen handelt es sich um gut kristallisierende Körper, deren Schmp. mit der Größe des Restes R zunimmt. Im gleichen Maß nimmt die Löslichkeit in kaltem Wasser ab, die bei den ersten beiden Gliedern sehr gut ist. In heißem Wasser sind alle gut löslich, während sie — ausgenommen die beiden ersten Vertreter — in Alkohol, auch in der Hitze schwer löslich sind. Die Löslichkeit in den anderen organischen Lösungsmitteln ist durchwegs schlecht. Soweit dies nicht durch die leichte Wasserlöslichkeit verhindert wurde, konnten wir feststellen, daß alle Glieder in verd. Alkali leicht, in verd. Säuren schwer und in konz. Säuren wieder leicht löslich sind. Sie lassen sich aber in alkohol. Lösung gegen Phenolphthalein nicht titrieren. Es ist anzunehmen, daß zumindest eine der beiden CO—NH-Gruppen enolisierbar ist.

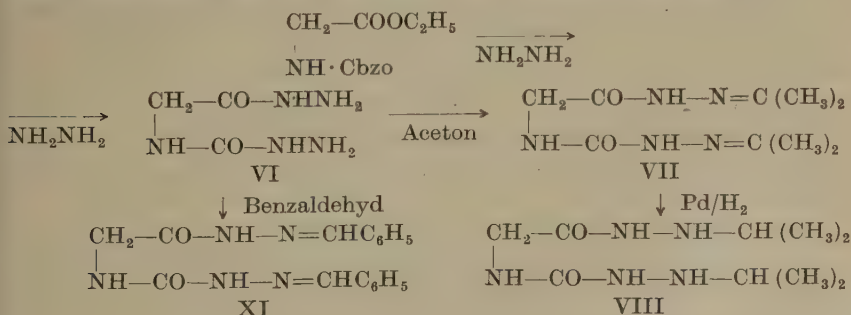
Die N-Cbzo- und N-Cmo- α -aminosäureester und -hydrazide wurden, wie im experimentellen Teil näher angegeben, in der üblichen Weise dargestellt. Die Eigenschaften der bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen finden sich in der Tabelle 3 (im exp. Teil).

¹¹ Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzten N-Czo-aminosäureester.

Der N-Cbzo-DL-alaninäthylester ergab unter den oben angeführten Bedingungen kein Triazin mehr. Beim Glycin vermehrten sich die hier auftretenden Schwierigkeiten noch um ein beträchtliches und es gelang uns bis jetzt noch nicht, in diesem Falle das gewünschte Triazin zu fassen. Jedoch ermöglichten uns die dabei auftretenden Verhältnisse, Einblick in den genaueren Mechanismus der Triazinbildung zu erhalten. Wie schon erwähnt, stellten wir beim Alanin fest, daß unter den Bedingungen, die in den anderen Fällen gute Ausbeuten an Triazin lieferten, kein oder nur sehr wenig Triazin gebildet worden war. Erst bei der Hochvak.-Destillation des nach der Wasserverkochung roh anfallenden Produktes, ebenso wie bei der Destillation des N-Cbzo-alanin-hydrazids konnten wir das Triazin in mäßigen Ausbeuten fassen.

Beim Glycin war auch nach 20stündigem Erhitzen des N-Cbzo-esters mit 10 Mol Hydrazin in Alkohol, anschließendem Abdampfen der Lösungsmittel und bis zu 4stündigem Kochen mit Wasser keine definierte Substanz zu fassen. Bei der Hochvak.-Destillation zersetzte sich das Rohprodukt fast völlig. Behandelten wir dagegen den zäh glasigen Rückstand, der nach der Hydrazinbehandlung anfiel, mit Aceton, so trat nach wenigen Min. Kristallisation ein. In der dabei resultierenden Verbindung, deren Analysendaten auf die Summenformel $C_9H_{17}O_2N_5$ stimmten, vermuteten wir das Vorliegen des Diacetondihydrazons der Glycin-N-carbonsäure VII. Die Struktur dieser Verbindung konnte wie folgt bewiesen werden:

Bei der Hydrolyse mit konz. HCl in der Siedehitze konnten wir Glycin, CO_2 und Hydrazin nachweisen. Bei der Hydrierung von VII mit Pd als Kat. in Salzsäure wurden genau 2 Mol Wasserstoff aufgenommen und die Chlorbestimmung des Dihydrochlorids der hydrierten Verbindung VIII lieferte den erwarteten Wert. Das UV-Spektrum der Verbindung VII (Abb. 1) zeigte ein Maximum bei $230 m\mu$ und dasselbe Maximum wiesen die Acetonkondensationsprodukte des N-Cbzo- und N-Cmo-glycin-hydrazids auf. Überdies setzten wir noch das Rohprodukt nach der Hydrazinbehandlung, das nach all dem als das Dihydrazid der Glycin-N-carbonsäure VI anzusprechen ist, in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd um und erhielten die Dibenzalverbindung IX.



Es war nach all dem nachzuprüfen, ob auch in den anderen Fällen primär das Dihydrazid der N-Carbonsäure entsteht, wobei in diesen Fällen zum Unterschied vom Glycin allerdings anzunehmen war, daß aus diesen Dihydraziden durch Wasserverkochung die Triazine entstünden. Tatsächlich konnten wir in den von uns geprüften Fällen, nämlich beim Phenylalanin, beim Tyrosin und beim Alanin, die entsprechenden Verbindungen als solche — also nicht nur in der Form der Diacetonverbin-

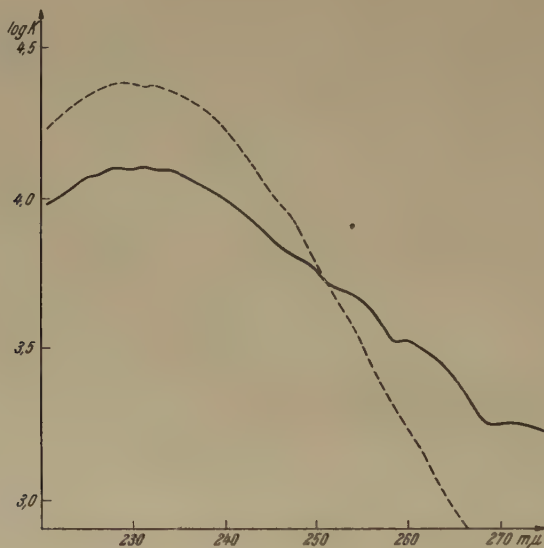


Abb. 1. UV-Spektren der Aceton-hydrazone.

— Aceton-(N-carbomethoxy-glycin-)-hydrazon. (Verb. Nr. 12 der Tab. 3).
 - - - Di-aceton-dihydrazon der Glycin-N-carbonsäure (VII).

dungen — fassen. Beim Phenylalanin und Tyrosin entstehen diese Dihydrazide in Ausbeuten von 70 bis 75% und liefern beim kurzzeitigen Erhitzen mit Wasser die entsprechenden Triazine fast quantitativ. Beim Alanin jedoch ließ sich das Dihydrazid nur in einer Ausbeute von 33% d. Th. isolieren, während die anschließende Wasserverkochung (hier allerdings 2 Stdn.) und anschließende Hochvak.-Destillation ebenfalls das Triazin in recht guten Ausbeuten lieferte.

Aus all diesen Tatsachen scheint nun als sicher hervorzugehen, daß die Triazinbildung aus den N-Cbzo-aminosäure-estern folgenden Verlauf nimmt:

Der N-Cbzo-aminosäureester (A) bildet primär das Hydrazid (B), das bei weiterem Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin das Dihydrazid (C) unter Abspaltung von Benzylalkohol liefert. Zur Bildung

Tabelle 2. Eigenschaften der Dioxo-hexahydro-1,2,4-triazine.

Triazin Nr. (Tab. I)	Schmp. ° C	Umgelöst aus	Summenformel	Berechnet			Gefunden		
				C	H	N	C	H	N
1	135—136	Methanol-Äther (Nadeln)	$C_4H_7O_2N_3$	37,19	5,48	32,54	37,32	5,30	32,38
2	150—153	Äthanol-Äther (Nadeln)	$C_7H_{13}O_2N_3$	49,10	7,65	24,55	48,92	7,64	—
3	205—206	Methanol-Wasser (Nadeln)	$C_{10}H_{11}O_2N_3$	58,53	5,40	20,49	58,64	5,51	20,80
4	215—216	Äthanol-Wasser (Nadeln)	$C_{10}H_{11}O_3N_3$	54,24	5,01	18,98	53,88	5,17	—
5	220—223	Wasser (Blättchen)	$C_{12}H_{12}O_2N_4$	59,01	4,95	22,95	58,76	5,19	—

In den Fällen, wo das Triazin unzersetzt destilliert oder sublimiert, kann, wie bereits erwähnt, das Triazin auch durch direkte Destillation des Cbzo-aminosäurehydrazids (B) gebildet werden. Jedoch liefert diese Methode nur beim Phenylalanin gute Ausbeuten. Dabei wird Benzylalkohol abgespalten. Wir haben von den von uns dargestellten Triazinen auch die UV-Spektren aufgenommen (Abb. 2). Sie zeigen keine charakteristische Absorption, nur in den Fällen des Benzyl-, p-Oxybenzyl- und des β -Indolyl-methylen-triazins zeigt das Spektrum die für diese Gruppen charakteristische Absorption.

Im Falle der N-Cbzo-aminosäure-ester und Hydrazide zeigt sich im Spektrum im wesentlichen nur die Absorption der Phenylgruppe des Carbobenzoxyrestes.

Es ist das Ziel weiterer Arbeiten, diese Reaktion der Triazinbildung auf N-substituierte Aminosäuren und Hydrazide auszudehnen.

Es ist uns ein aufrichtiges Bedürfnis, dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. F. Wessely, für wertvolle ideelle und materielle Unterstützung dieser Arbeit ergebenst zu danken.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Methode zur Darstellung der Triazine 2 bis 5 (Tabelle 1 und 2).

Je 0,01 Mol des N-Cbzo- α -aminosäureesters, bzw. des -hydrazides wurde mit 0,1 bis 0,15 Mol Hydrazinhydrat und 10 bis 15 ml abs. Äthanol mehrere Std. am siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt (beim Triazin 1: 20 Std., 2: 16 Std., 3: 4 Std., 4: 5 Std. und 5 ebenfalls 5 Std.). Den nach dem Abdampfen im Vak. verbleibenden Rückstand lösten wir in 50 ml Wasser und erhitzen die Lösung solange zum Sieden, bis das Volumen 10 bis 15 ml betrug. Nach dem Abkühlen kristallisierten 3, 4 und 5

rasch aus. Das Isobutyltriazin 2, das ebenso wie das Methyltriazin 1 in Wasser leicht löslich ist, konnte erst nach Abdampfen der wäßr. Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Äthanol-Äther zur Kristallisation gebracht

werden. Beim Methyltriazin 1 führte erst die Hochvak.-Destillation (0,05 Torr, 170 bis 190° Luftbadtemp.) des Abdampfdruckstandes der wäßr. Lösung zu einem kristallisierten Produkt, das dann ebenfalls aus Methanol-Äther umgelöst wurde. Die näheren Angaben über die Eigenschaften der einzelnen Triazine sind aus der Tabelle 2 zu entnehmen.

Darstellung der N-Carbalkoxy- α -aminosäure-ester (Tabelle 3).

0,01 Mol Aminosäureester-chlorhydrat wurde in 50 ml Chloroform abwechselnd mit je 0,02 Mol 1 n NaOH und 0,011 Mol des entsprechenden Chlorkohlensäureesters bei zirka -5° unter gutem Schütteln versetzt. Nach 30 bis 40 Min. haben wir die Chlorformschicht mit verd. HCl und verd. K_2CO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und den nach dem Abdampfen des Chloroforms verbleibenden Rückstand aus den in der Tabelle 3 angegebenen Lösungsmitteln umgelöst, bzw. destilliert.

Darstellung der N-Carbalkoxy- α -aminosäure-hydrazide (Tabelle 3).

0,01 Mol der vorstehend beschriebenen Ester wurde in 5 bis 10 ml abs. Äthanol gelöst und mit 0,02 Mol Hydrazinhydrat durch 48 Stdn. bei Zimmertemp. reagieren gelassen. Zur Beschleunigung der Reaktion haben wir einige Male die Lösung kurz erwärmt. In den Fällen, wo sich das Hydrazid kristallinisch abgeschieden hatte, versetzten wir zur vollständigen Fällung mit Äther und saugten ab. Blieb das Hydrazid dagegen in Lösung, so wurde der Alkohol im Vak. abgedampft und der Rückstand aus den in der Tabelle 3 angegebenen Lösungsmitteln umgelöst.

Darstellung der Aceton-(N-Carbalkoxy-aminosäure)-hydrazone (Tabelle 3).

Diese Verbindungen konnten leicht durch 1stündiges Erhitzen der entsprechenden Hydrazide mit einem Überschuß an reinem abs. Aceton gewonnen werden. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abdampfen des überschüssigen Acetons und Umlösen des Rückstandes (Tabelle 3).

DL-Phenylalanin-hydrazid (V).

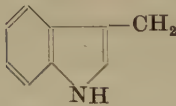
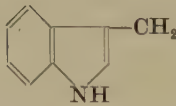
0,85 g Phenylalanin-äthylester wurden mit 0,5 g Hydrazinhydrat (2,5 Mol) und 5 ml abs. Äthanol 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt. Der beim Abdampfen im Vak. verbleibende Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Äther. Ausbeute: 0,7 g (88% d. Th.). Aus Äther unter Druck: Blättchen vom Schmp. 82 bis 84°¹².

$C_9H_{13}ON_3$. Ber. N 23,46. Gef. N 23,45.

Hydrolyse von 5-Benzyl-3,6-dioxo-hexahydro-1,2,4-triazin IV.

0,5 g IV erhitzen wir mit 5 ml konz. Salzsäure 5 Stdn. im Einschlußröhrchen auf 130°. Beim Öffnen des Röhrchens wurden die entweichenden Gase im Barytwasser geleitet. Eine Fällung zeigte CO_2 an. Hierauf wurde der Inhalt des Rohres im Vak. abgedampft und in einem geringen Teil des Rückstandes das Phenylalanin papierchromatographisch nachgewiesen. Den Rest machten wir mit NaOH stark alkalisch und trieben das Hydrazin

¹² Alle in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden im Mikro-Schmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt und sind unkorrigiert.

Nr.	Aminosäure	R =	R' =	Schmp. ¹³ ° C	Sdp. ° C
1	Glycin	H—	—NHNH ₂	115—117	—
2	Glycin	H—	—NHN=C(CH ₃) ₂	108—109	—
3	DL-Alanin	CH ₃ —	—OC ₂ H ₅	47	120—123 ¹⁴ 0,016 Torr
4	DL-Alanin	CH ₃ —	—NHNH ₂	119—120	—
5	L-Leucin	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —	—OC ₂ H ₅	—	160—165 0,05 Torr
6	DL-Phenyl- alanin	C ₆ H ₅ CH ₂ —	—OC ₂ H ₅	77—79	—
7	DL-Phenyl- alanin	C ₆ H ₅ CH ₂ —	—NHNH ₂	137—138	—
8	DL-Phenyl- alanin	C ₆ H ₅ CH ₂ —	—NHN=C(CH ₃) ₂	149—152	—
9	DL-Trypto- phan		—OCH ₃	102	—
10	DL-Trypto- phan		—NHNH ₂	161—163	—

mit Wasserdampf in eine mit verd. HCl beschickte Vorlage. Nach dem Abdampfen der wäßr. Hydrazin-chlorhydrat-Lösung konnte das Hydrazin als Benzalazin vom Schmp. 92 bis 93° identifiziert werden. Ausbeute 0,3 g (das sind 60% d. Th. an zu erwartendem Hydrazin).

Destillation des N-Cbzo-phenylalanin-hydrazids (III) und Nachweis des abgespaltenen Benzylalkohols.

0,3 g Hydrazid III wurden bei 0,2 Torr langsam im Kugelrohr auf 200° Luftbadtemp. erhitzt. Ab 160° war eine Veränderung zu beobachten, wobei ein leichtflüchtiges Öl überging, das in einer mit CO₂-Schnee gekühlten Vorlage aufgefangen wurde.

¹³ Alle Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt.

¹⁴ Die angegebenen Temperaturen sind Luftbadtemperaturen bei der Destillation im Kugelrohr.

3.

(hydrazide) $C_6H_5CH_2O \cdot CO-NH-CH-CO-R'$

R

Ausbeute ¹⁵ in % d. Th.	Umgelöst aus	Summenformel	Berechnet			Gefunden		
			C	H	N	C	H	N
85	Methanol-Ä.- Pä. (Nadeln)	$C_{10}H_{13}O_3N_3$	—	—	18,82	—	—	18,60
70	Aceton-Ä. (Blättchen)	$C_{13}H_{17}O_3N_3$	59,30	6,50	—	59,52	6,58	—
81	Pä. (Nadeln)	$C_{13}H_{17}O_4N$	62,17	6,82	—	62,31	6,66	—
70	Methanol-Ä. (Nadeln)	$C_{11}H_{15}O_3N_3$	55,67	6,38	17,71	55,38	6,31	17,87
70	(Farbloses Öl)	$C_{16}H_{23}O_4N$	$[\alpha]_D^{18} = -20^\circ$					
74	Ä.-Pä. (Blättchen)	$C_{19}H_{21}O_4N$	—	—	4,27	—	—	4,21
92	Äthanol-H ₂ O (Nadeln)	$C_{17}H_{19}O_3N_3$	—	—	13,41	—	—	13,55
71	Aceton-Ä. (Nadeln)	$C_{20}H_{23}O_3N_3$	—	—	11,90	—	—	12,03
82	Methanol-Ä. (Nadeln)	$C_{20}H_{20}O_4N_2$	68,16	5,72	—	67,91	5,91	—
80	Methanol-Ä. (Nadeln)	$C_{19}H_{20}O_3N_4$	—	—	15,90	—	—	16,11

Das Triazin IV ging dann bei 230 bis 240° Badtemp. als rasch erstarrendes Öl über. Ausbeute: 0,15 g (76% d. Th.). Daraus erhielten wir durch Umlösen aus Methanol-Wasser 0,12 g (60% d. Th.) an Triazin vom Schmp. 205 bis 206°, das sich im Mischschmp. mit dem auf dem ersten Weg erhaltenen Produkt als identisch erwies.

Das oben erwähnte Öl wog 0,1 g und wurde zur Reinigung nochmals bei 9 Torr destilliert, wobei es bei einer Badtemp. von 80 bis 86° überging (Benzylalkohol: Sdp.₁₀ 89°).

Ein Teil des so gereinigten Benzylalkohols wurde als 3-Nitro-phthalat vom Schmp. 176 bis 177° identifiziert und vom Rest in alkohol. Lösung ein UV-Spektrum aufgenommen, das mit dem von H. Mohler und J. Polya¹⁶ aufgenommenen Spektrum völlig übereinstimmte.

¹⁵ Die Ausbeuten beziehen sich auf die vorhergehende Stufe.

¹⁶ Helv. chim. Acta 20, 96 (1937).

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

B. N-Carbomethoxy-aminosäure-ester

Nr.	Aminosäure	R =	R' =	Schmp. ¹³ ° C	Sdp. ° C
11	Glycin	H—	—NHNH ₂	97—98	—
12	Glycin	H—	—NHN=C(CH ₃) ₂	103—104	—
13	DL-Alanin	CH ₃	—NHN=C(CH ₃) ₂	152—154	—
14	L-Leucin	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —	—OC ₂ H ₅	—	117—125 0,015 Torr
15	L-Leucin	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —	—NHNH ₂	173—175	—
16	DL-Phenyl- alanin	C ₆ H ₅ CH ₂ —	—OC ₂ H ₅	52	—
17	DL-Phenyl- alanin	C ₆ H ₅ CH ₂ —	—NHNH ₂	137—139	—
18	DL-Trypto- phan		—OCH ₃	112—114	—
19	DL-Trypto- phan		—NHNH ₂	196—198	—

Di-aceton-dihydrazon der Glycin-N-carbonsäure (VII).

2,37 g Cbz-glycin-äthylester ergaben nach 20stündigem Erhitzen mit 5 g Hydrazinhydrat (10 Mol) in 8 ml abs. Äthanol nach dem Abdampfen der Lösungsmittel im Vak., Wasserverkochen und Eindampfen der wäßr. Lösung einen Rückstand, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und sich bei der Destillation im Vak. (0,15 Torr) zersetzte. Beim kurzen Erwärmen mit Aceton trat jedoch sofort Bildung des kristallisierten Dihydrazons ein. Ausbeute: 0,75 g (33% d. Th.). Zur Analyse wurde mehrmals aus Äthanol umgelöst: Nadeln. Schmp. 233 bis 235° (Zers.).

C₉H₁₇O₂N₅. Ber. C 47,58, H 7,52, N 30,81.

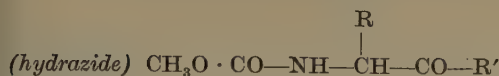
Gef. C 47,48, H 7,15, N 30,68.

Die Hydrolyse von VII erfolgte wie die von IV durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure. Die Identifizierung der Spaltstücke Glycin, CO₂ und Hydrazin haben wir, wie bei IV beschrieben, vorgenommen.

Di-isopropylhydrazid der Glycin-N-carbonsäure (VIII).

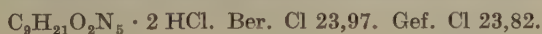
0,35 g VII wurden in einer Lösung von 34 ml 0,5 n HCl mit 0,1 g Pd-Mohr unter geringem Wasserstoffüberdruck geschüttelt. Nach 16 Stdn. waren 72,5 ml Wasserstoff (ber.: 74 ml bei 18° und 746 mm) aufgenommen.

R



Aus- beute ¹⁵ in % d. Th.	Umgelöst aus	Summenformel	Berechnet			Gefunden		
			C	H	N	C	H	N
95	Äthanol-Ä. (Prismen)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$	32,65	6,20	—	32,90	6,78	—
86	Aceton-Ä. (Nadeln)	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$	44,91	7,00	—	45,13	7,12	—
65	Aceton (feine Nadeln)	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$	47,76	7,51	—	47,76	7,67	—
81	(Farbloses Öl)	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -15,4^\circ$			15,4°		
51	Methanol-Ä. (Nadeln)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$	47,29	8,43	—	47,11	8,45	—
79	Ä.-Pä. (Prismen)	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$	—	—	5,57	—	—	5,81
69	Äthanol-Ä.- Pä. (Nadeln)	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$	55,69	6,37	—	55,88	6,32	—
46	Methanol-Ä.- Pä. (Prismen)	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$	—	—	10,13	—	—	10,24
61	Äthanol-Ä. (Nadeln)	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$	—	—	20,20	—	—	19,76

Bei längerem Schütteln war keine weitere H_2 -Aufnahme mehr festzustellen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen der Lösung im Vak. hinterblieb nach Behandeln des Rückstandes mit HCl -Gas in Äthanol-Äther und neuerlichem Abdampfen das Dihydrochlorid des Dihydrazides VIII als ziemlich hygroskopisches weißes Pulver. Ausbeute fast quantitativ. Es zeigte keinen ausgeprägten Schmp., sondern zersetzte sich allmählich ab 80° .



Dibenzal-dihydrazon der Glycin-N-carbonsäure (IX).

1,25 g N-Cbzoglycin-äthylester wurden wie bei der Darstellung von VII mit 2 g Hydrazinhydrat in 3 ml abs. Äthanol 20 Stdn. umgesetzt. Das wie dort erhaltene Rohprodukt lösten wir in Wasser und schüttelten mit 1,1 g Benzaldehyd unter Zusatz von einigen Tropfen verd. Schwefelsäure. Schon nach kurzer Zeit schied sich ein weißer Niederschlag aus, dessen Menge beim weiteren Schütteln zunahm. Nach halbstündigem Stehen abgesaugt, wog er 1,14 g (65% d. Th.). Zur Analyse wurde 3mal aus Äthanol-Wasser umgelöst. Schmp. 235 bis 236° (geringer Zers.).



Dihydrazid der DL-Alanin-N-carbonsäure.

1,0 g N-Cbzo-DL-alanin-hydrazid wurden mit 10 Mol Hydrazinhydrat in 3 ml abs. Äthanol 20 Stdn. in der Hitze behandelt. Der Abdampfrückstand wurde über Schwefelsäure vom Hydrazin befreit und der glasige Rückstand kristallisierte nach Behandeln mit Methanol. Ausbeute: 0,22 g (33% d. Th.). Aus Äthanol Prismen. Schmp. 165 bis 166°.

$C_4H_{11}O_2N_5$. Ber. C 29,81, H 6,87, N 43,46.

Gef. C 29,51, H 6,69, N 44,05.

Aus diesem Dihydrazid konnten bei 2stündigem Erhitzen mit Wasser und anschließender Destillation (0,3 Torr, 160 bis 180° Luftbadtemp.) 0,14 g (78% d. Th.) Methyl-triazin vom Schmp. 130 bis 135° gewonnen werden, das sind 26% d. Th. in bezug auf das eingesetzte Cbzo-hydrazid.

Dihydrazid der DL-Phenylalanin-N-carbonsäure.

Beim 3stündigen Behandeln von 1 g N-Cbzo-DL-phenylalanin-äthylester mit 1,6 g (10 Mol) Hydrazinhydrat in 4 ml abs. Äthanol erhielten wir nach dem Abdampfen im Vak. und Behandeln des Rückstandes mit Äthanol-Äther-Petroläther 0,54 g (75% d. Th.) des gewünschten Dihydrazids. Mehrfach aus Äthanol-Äther umgelöst. Nadeln. Schmp. 145 bis 147° (Zers.).

$C_{10}H_{15}O_2N_5$. Ber. C 50,63, H 6,37. Gef. C 50,63, H 6,32.

Aus diesem Dihydrazid konnte das Triazin IV durch kurzes Erhitzen mit Wasser in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Di-aceton-dihydrazon der DL-Phenylalanin-N-carbonsäure.

In einem 2. Ansatz haben wir das Rohprodukt mit Aceton behandelt und erhielten 70% d. Th. der Diacetonverbindung. Aus Äthanol-Äther: Blättchen. Schmp. 192 bis 193° (Zers.).

$C_{16}H_{23}O_2N_5$. Ber. C 60,55, H 7,30. Gef. C 60,24, H 7,07.

Dihydrazid der Tyrosin-N-carbonsäure.

Dieses wurde, wie beim Phenylalanin beschrieben, in 70%iger Ausbeute gewonnen. Aus Äthanol Nadeln. Schmp. 185 bis 186° (ger. Zers.).

$C_{10}H_{15}O_3N_5$. Ber. C 47,43, H 5,97, N 27,62.

Gef. C 47,46, H 6,11, N 27,65.

Auch daraus erhielten wir das entsprechende Triazin durch Erhitzen mit Wasser in ausgezeichnete Ausbeute.

Die UV-Spektren wurden in äthanol. Lösung mit einem Beckman-Spektrophotometer bestimmt.

Die Mikro-C,H- und ein Teil der N-Analyse sowie die Halogenbestimmung wurden von Herrn Dr. G. Kainz im mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

Zur Theorie der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff.

Von

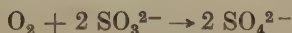
E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 31. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Die nachfolgenden Ausführungen versuchen, der im Titel genannten Reaktion einen Mechanismus zuzuordnen, der zu einer Kinetik führt, die mit experimentellen Daten in Übereinstimmung zu stehen scheint; sie beschränken sich auf unbelichtetes, homogenes, wäßriges System.

Es dürften der in ihrer Bruttoform so einfachen Umsetzung



nicht viele Reaktionen zur Seite gestellt werden können, die ähnlich umfangreiche Bearbeitung¹ gefunden und zu ähnlich umfangreichen Diskussionen¹ Veranlassung gegeben haben. Indessen, so reichhaltig die

1

- 1882. *Berkeley*, *Photographic News* **26**, 41.
- 1897. *W. P. Jorissen*, *Z. physik. Chem.* **22**, 54; **23**, 667; *Ber. dtsh. chem. Ges.* **30**, 1951.
- 1898. *S. L. Bigelow*, *Z. physik. Chem.* **26**, 493.
- 1899. *R. Luther*, *Die chemischen Vorgänge in der Photographie*. Halle a. S.: W. Knapp.
- 1903. *A. Titoff*, *Z. physik. Chem.* **45**, 641.
- 1904. *A. Berg*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **138**, 907. — *W. P. Jorissen*, *Chem. Weekbl.* **1**, 789, 801, 817.
- 1905. *A. L. Lumière* und *Seyewetz*, *Bull. Soc. chim. France* (3) **33**, 444.
- 1909. *W. P. Jorissen*, *Chem. Weekbl.* **5**, 735.
- 1910. *E. J. Brown*, *Pharmac. J.* **84**, 244.
- 1911. *S. W. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **23**, 119.
- 1912. *S. W. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **24**, 297. — *H. Baubigny*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **154**, 434, 701, 1606. — *N. Schilow* und *S. Fedotoff*, *Z. Elektrochem.* **18**, 922. — *A. E. Lange*, *Z. Ver. dtsh. Zuckerind.* **62**, 555.
- 1913. *J. H. Mathews* und *L. H. Dewey*, *J. physic. Chem.* **17**, 211. — *Pinnow*, *Z. wiss. Photogr.*, **11**, 289.

bezügliche Literatur ist, sie schließt, soweit ich sehe, nur wenige Publikationen ein, die unter wohldefinierten Verhältnissen streng reproduzierbare Daten enthalten, ganz wenige, die das von ihnen gebotene Zahlen-

1914. *H. Baubigny*, Ann. Chim. Phys. (9) **1**, 201. — *E. Saillard*, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **63**, 1035. — *P. Förster*, Arb. Kaiserl. Gesundheitsamtes **49**, 468. — *R. Namias*, Boll. chim. farmac. **53**, 140. — *H. J. Prins*, Chem. Weekbl. **11**, 784.
1915. *E. Saillard*, C. R. Acad. Sci. Paris **160**, 318. — *H. J. Prins*, Chem. Weekbl. **12**, 38.
1917. *J. H. Mathews* und *M. E. Weeks*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 635.
1920. *N. R. Dhar*, *A. K. Daka* und *D. N. Bhattacharya*, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **23**, 299.
1921. *J. Milbauer* und *J. Pazourek*, Chem. Listy **15**, 34. — *N. R. Dhar*, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **23**, 1074; Chem. News **123**, 313.
1922. *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, C. R. Soc. Biol. Paris **86**, 321. — *J. Milbauer* und *J. Pazourek*, Bull. Soc. chim. France **31**, 676. — *N. N. Mittra* und *N. R. Dhar*, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 146.
1923. *J. Meyer* und *W. Schramm*, Z. anorg. allg. Chem. **132**, 226. — *W. P. Jorissen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 855.
1924. *W. P. Jorissen* und *C. van den Pol*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 582, 586. — *N. R. Dhar*, J. physic. Chem. **28**, 943.
1925. *W. Reinders* und *S. I. Vles*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 249. — *A. N. Dey* und *N. R. Dhar*, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 307. — *W. P. Jorissen* und *C. van den Pol*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 805.
1926. *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, Chem. Reviews **3**, 113; Solvey Kongress **1926**, 524; C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 408, 685. — *W. P. Jorissen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 245. — *Ch. Moureu*, *Ch. Dufraisse* und *M. Badosche*, C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 408, 685. — *R. B. Mason* und *J. H. Mathews*, J. physic. Chem. **30**, 414.
1927. *S. Miyamoto*, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 74, 191; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokio) **7**, 189. — *H. L. J. Bäckström*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1460; Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. **6**, Nr. 15 u. 16. — *Ch. Dufraisse*, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 413. — *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, ibid. **185**, 1545.
1928. *S. Miyamoto*, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 76. — *H. L. J. Bäckström*, Trans. Faraday Soc. **24**, 601. — *A. Berthoud*, Helv. chim. Acta **11**, 364. — *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, Chem. and Ind. **47**, 819; C. R. Acad. Sci. Paris **186**, 196; **187**, 1266. — *N. R. Dhar*, Trans. Faraday Soc. **24**, 567.
1929. *H. N. Alyea* und *H. L. J. Bäckström*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 90. — *H. L. J. Bäckström*, ibid. **51**, 906. — *S. I. Volfovich* und *D. L. Tzirlin*, J. chem. Ind. (Russia) **6**, 1323, 1403. — *W. P. Jorissen* und *A. H. Belinfante*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 711 (daselbst eine vollständige Übersicht über Untersuchungen betreffend Sauerstoffaktivierung und induzierte Reaktionen innerhalb der Zeit 1851 bis 1927).
1930. *S. Miyamoto*, *T. Kaya* und *A. Nakata*, Bull. chem. Soc. Japan **5**, 229. — *Ch. Dufraisse*, C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1126. — *S. N. Chakravarti* und *N. R. Dhar*, J. physic. Chem. **34**, 2749.
1931. *K. C. Bailey* und *V. H. French*, J. chem. Soc. London **1931**, 420. — *S. Miyamoto*, *T. Kaya* und *A. Nakata*, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A **1**, No. 2, 125. — *F. Haber*, Naturwiss. **19**, 450. — *J. Franck*

material zur Aufstellung der Kinetik der in Rede stehenden Oxydation würden verwerten lassen. Dieses Ziel ist, scheint mir, kaum im Wege einer anderen experimentellen Untersuchung erreichbar als jener, die

- und *F. Haber*, S.-B. preuß. Akad. Wiss. **1931**, 250. — *F. Haber* und *H. Sachsse*, Z. physik. Chem., *Bodenstein-Festband 1931*, 831. — *Ch. Dufraisse* und *P. Horelois*, C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1126. — *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. deutsch. chem. Ges. **64**, 2844.
- 1932.** *S. I. Volfkovich* und *A. P. Belopolskii*, J. appl. Chem. USSR **5**, 509, 529, 552. — *P. Baumgarten*, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 1637. — *F. Haber* und *O. H. Wansbrough-Jones*, Z. physik. Chem., Abt. B **18**, 103. — *H. W. Albu* und *H. D. Gf. v. Schweinitz*, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 729. — *H. W. Albu* und *P. Goldfinger*, Z. physik. Chem., Abt. B **18**, 338. — *C. van den Pol*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 490. — *N. A. Milas*, Chem. Review **10**, 295. — *G. Hägg*, Z. physik. Chem. **18**, 199. — *J. Kenner*, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 705.
- 1933.** *S. I. Volfkovich* und *D. L. Zirlin*, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 257. — *Kia Khue Jeu* und *H. N. Alyea*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 575. — *E. Briner* und *H. Biedermann*, Helv. chim. Acta **16**, 548. — *P. Goldfinger* und *H. D. Gf. v. Schweinitz*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 117. — *P. F. Nichols* und *H. M. Reed*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 398.
- 1934.** *C. F. Goodeve*, Trans. Faraday Soc. **30**, 626, 1149. — *H. L. J. Bäckström*, Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 122; Naturwiss. **22**, 170. — *W. Reinders* und *P. Dingemans*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 231. — *N. W. Semenov*, Acta physicochim. URSS **1**, 131.
- 1935.** *M. K. Grodzovskii*, J. physik. Chem. (USSR) **6**, 478. — *Lehmann* und *Tausch*, Photogr. Korresp. **71**, 135. — *W. Feitknecht*, Chem. Weekbl. **32**, 64. — *A. H. Belinfante*, ibid. **32**, 611.
- 1936.** *P. Baumgarten*, Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 229.
- 1937.** *P. Baumgarten* und *H. Erbe*, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 2235. — *F. S. Wartman*, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. **3339**, 45.
- 1938.** *K. Schwabe* und *P. Lagally*, Wbl. Papierfabrikat. **69** (Techn. Teil), 1037. — *L. I. Kashtanov* und *O. N. Oleshchuk*, J. gen. Chem. (USSR) **8**, 182, 341.
- 1939.** *T. H. James* und *A. Weissberger*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 442. — *G. Kornfeld* und *A. Weissberger*, ibid. **61**, 360. — *D. Ya. Kagan*, Chem. Abstr. **34**, 1106 (1940).
- 1941.** *Ya. I. Zilberman* und *P. T. Ivanov*, J. appl. Chem. (USSR) **13**, 541. — *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1644. — *W. Feitknecht*, Helv. chim. Acta **24**, 670, 676, 694.
- 1942.** *S. Hori* und *S. Saibara*, Chem. Abstr. **43**, 5157 (1949). — *I. A. Pearl* und *H. K. Benson*, Ind. Engng. Chem. **43**, 436.
- 1944.** *W. P. Jorissen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **63**, 239.
- 1945.** *E. V. Grishkun* und *E. V. Shpolskii*, J. physik. Chem. (USSR) **19**, 97.
- 1947.** *D. J. Paye*, J. Amer. Water Works Assoc. **39**, 1121.
- 1949.** *G. Semerano*, *L. Riccoboni* und *A. Toffani*, Gazz. chim. ital. **79**, 395. — *L. Riccoboni*, *A. Toffani* und *E. Vecchi*, ibid. **79**, 418. — *A. Toffani*, *E. Vecchi* und *L. Riccoboni*, ibid. **79**, 485.
- 1951.** *H. Bassett* und *W. G. Parker*, J. Chem. Soc. (London) **1951**, 1540.

Siehe auch *J. Job*, C. R. Acad. Sci. Paris **136**, 45 (1903); **142**, 1413 (1906). — *O. Mumm*, Z. physik. Chem. **59**, 459 (1907).

vor etwa einem Dezennium von *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*² unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln und mit größter Genauigkeit durchgeführt worden ist und daher ein Material liefert, das zahlenmäßig als gesichert gelten kann. An Hand dieser Arbeit soll im folgenden, abweichend von den seitens der Verfasser gewonnenen empirischen kinetischen Zusammenhängen, die Kinetik der Oxydation von Sulfit zu Sulfat entwickelt werden, wie eine solche sich aus dem Mechanismus ergibt, über den sich, wie ich kürzlich ausführte³, Oxydationen durch Sauerstoff in wäßriger Lösung innerhalb eines weiten Bereiches mutmaßlich vollziehen dürften.

Diesem Mechanismus zufolge scheint der primäre Vorgang in Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und den der Molgattung H_2O^4 entstammenden Dissoziationsprodukten zu bestehen; unter diesen wählte ich damals O^{2-} -Ion; im Sinne möglichst weiter Fassung sei im folgenden angenommen, daß ähnliche Wechselwirkung auch zwischen O_2 und OH^- -Ion statthat. Rückreduktion, wie eine solche in Reaktionslinie (3) der beschriebenen³ Reaktionenfolge zum Ausdruck kommt, sei vorerst nicht in Betracht gezogen⁵.

Daß die Oxydation von Sulfit zu Sulfat über das Radikal HSO_3 — Monothionsäure^{5a} — verläuft, kann auf Grund der wohlbekannten Studien von *F. Haber* und seiner Mitarbeiter⁶ wohl als gesichert gelten. Weniger gesichert scheint mir der Weg zu sein, der vom Radikal HSO_3 zu SO_4^{2-} -Ion führt; im folgenden soll versucht werden, diesen unter einheitlichem Verfolg des darzulegenden Mechanismus zu kennzeichnen.

In „Sulfit“ darf in Hinblick auf die außerordentlich schwache Acidität von HSO_3^- im allgemeinen eine „Mischung“ der beiden Komponenten SO_3^{2-} [der Konzentration (SO_3^{2-})] und HSO_3^- [der Konzentration (HSO_3^-)] erblickt werden, oder, mit anderen Worten, es darf ohne Ein-

² Anm. 1, 1941.

³ *E. Abel*, Mh. Chem. 82, 39 (1951); Über den mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff. II, ibid. 82, 547 (1951); Österr. Chemiker-Ztg. 52, 145 (1951).

⁴ Die Rolle, die bei derartigen Oxydationen durch Sauerstoff der Molgattung H_2O zukommt, sei etwa durch den Hinweis gekennzeichnet, daß festes Kaliumsulfit bei Temperaturen zwischen 25 und 80° C durch trockenen Sauerstoff nicht oxydiert wird, wohl aber, wenn letzterer feucht ist [*S. I. Volfkovich* und *A. P. Belopolskii*, J. appl. Chem. (USSR) 5, 509, 529, 552 (1932)]. Siehe etwa auch die allerdings einem durchaus anderen Zusammenhange entstammenden Ausführungen von *P. N. Raikow*, Z. anorg. allg. Chem. 189, 36 (1931).

⁵ Dies bedeutet keineswegs eine Einschränkung, sofern Anfangsbedingungen ($t = 0$) diskutiert werden und Vorlage des Oxydationsprodukts (Sulfats) unterbleibt.

^{5a} Siehe auch *P. Baumgarten* und *H. Erbe*, Anm. 1, 1937; *G. Hägg*, 1932.

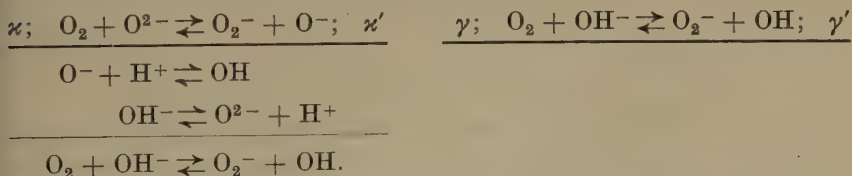
buße an Genauigkeit angenommen werden, daß ein die Molenzahl an SO_3^{2-} nicht übersteigender Zusatz von H^+ -Ionen zu SO_3^{2-} zu Bildung des äquivalenten Ausmaßes an HSO_3^- führt.

Unter der Voraussetzung, daß jede dieser beiden Komponenten unabhängiger Oxydation durch Sauerstoff fähig ist⁷, zergliedert sich

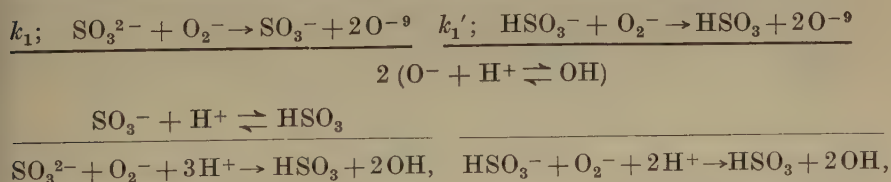
I. der mutmaßliche Mechanismus

zunächst in zwei diesen beiden Partnern zugeordnete Parallelvorgänge; jeder dieser letzteren teilt sich wieder in zwei Parallellinien, gemäß den beiden der primären Sauerstoffreaktion entstammenden Oxydationsprodukten, den Radikalen O_2^- und OH .

Hiernach scheint folgender stark verästelter Mechanismus vorzuliegen, dessen Stufen sich etwa in die Gruppen teilen⁸, Schaffung der Radikale O_2^- und OH :



Schaffung des Radikals HSO_3 , einerseits in Reaktion mit O_2^- :



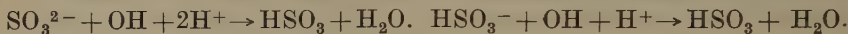
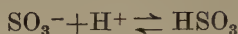
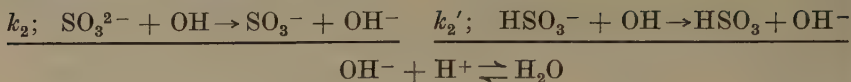
⁶ J. Franck und F. Haber; F. Haber; F. Haber und H. Sachsse, Anm. 1, 1931; F. Haber und O. H. Wansbrough-Jones; H. W. Albu und H. D. Gf. v. Schweinitz, H. W. Albu und P. Goldfinger, 1932; P. Goldfinger und H. D. Gf. v. Schweinitz, 1933. — Siehe ferner in diesem Zusammenhange insbesondere H. Baubigny, 1912, 1914; H. L. J. Bäckström, 1927, 1928; H. N. Alyea und H. L. J. Bäckström; H. L. J. Bäckström, 1929; derselbe, 1934; weiterhin F. Haber und R. Willstätter, 1931; J. Kenner, 1932.

⁷ Siehe weiter unten.

⁸ Die seitlich verzeichneten κ 's, γ 's und k 's bedeuten die den zeitlich maßgeblichen Reaktionen (unterstrichen) zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten, Zahl der „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit; Pfeilzeichen $\rightleftharpoons$ bedeuten maßgeblichen Bestand der betreffenden Gegenreaktionen.

⁹ Die viel beobachtete Funktion von Sulfit als Induktor dürfte auf Abfangung dieser zwei oder — allgemeiner — von zwei O^- bzw. OH -Radikalen durch eine gleichzeitig anwesende, durch Sauerstoff praktisch nicht oxydable Molgattung beruhen, unter Aufteilung des zur Oxydation verbrauchten

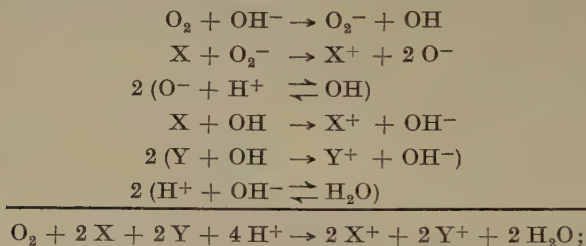
anderseits in Reaktion mit OH:



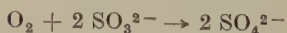
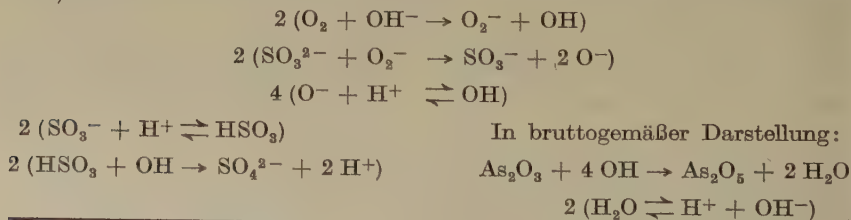
Schaffung des SO_4^{2-} -Ions¹⁰:



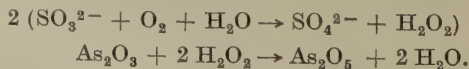
Sauerstoffs zu gleichem Ausmaße auf beide Molgattungen; allgemein, im Falle von X als Induktor gegenüber Y:



im Falle von Sulfit als Induktor, etwa bei „Aktivierung des Sauerstoffs“ (*W. Reinders und S. I. Vless, Anm. 1, 1925*) zugunsten der Oxydation der praktisch sauerstoffbeständigen arsenigen Säure (in schematischer Bezeichnung: As_2O_3) zu Arsensäure (As_2O_5) (siehe z. B. auch die sehr instruktiven, einer frühen Epoche entstammenden Zahlenangaben von *W. P. Jorissen, 1909*):



Der gleiche Effekt kann natürlich auch durch die Formulierung: „Intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd“ zum Ausdruck gebracht werden (siehe die in Anm. 3, zweitzitierte Publikation):



In Hinblick auf ähnliche Formulierungen bei O_2 -Aktivierungen ist es vielleicht von Interesse zu bemerken, daß H_2O_2 -Bildung unter gleichzeitiger Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff unter erheblicher Abnahme an freier Energie verläuft ($\Delta F = -34730 \text{ cal}$; 25°C).

¹⁰ Stufenweise Anlagerung von zwei OH-Radikalen an SO_3^{2-} unter

Mit der Bezeichnung

$$k_1 (\text{SO}_3^{2-}) + k_1' (\text{HSO}_3^-) = S_1,$$

$$k_2 (\text{SO}_3^{2-}) + k_2' (\text{HSO}_3^-) = S_2$$

führt der vorstehende Mechanismus zu der

II. Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = - \frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = 2 \left(- \frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right) = \frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = S_1 [\text{O}_2^-] + S_2 [\text{OH}].$$

Bezeichnen wir weiterhin, unter Einführung des Druckes p von Sauerstoff und der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{OH}} = \frac{[\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{OH}]}$,

$$p \{ \kappa [\text{O}^{2-}] + \gamma [\text{OH}^-] \} = p \left\{ \frac{\bar{\kappa}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\bar{\gamma}}{[\text{H}^+]} \right\} = p \frac{\bar{\kappa} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} = \lambda p$$

$$\kappa' \frac{K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]} + \gamma' = \frac{\bar{\kappa}' + \gamma' [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \lambda',$$

so gilt als

III. Bedingung der (Quasi-) Stationarität (st)

von $[\text{O}^-]$ ($[\text{O}^-]_{st} = \zeta$) und von $[\text{OH}]$ ($[\text{OH}]_{st} = \eta$):

$$\lambda p = \{ \lambda' \eta + S_1 \} \zeta = \{ \lambda' \zeta + S_2 \} \eta,$$

woraus

$$\eta = \frac{S_1}{S_2} \zeta = \varrho \zeta$$

folgt. Dies führt über die quadratische Gleichung

$$\varrho \lambda' \zeta^2 + S_1 \zeta - \lambda p = 0$$

zu

$$\zeta = \frac{S_2}{2\lambda'} \{ \sqrt{R+1} - 1 \},$$

$$\eta = \frac{S_1}{2\lambda'} \{ \sqrt{R+1} - 1 \},$$

wo

$$R = \frac{4\lambda\lambda'p}{S_1S_2}.$$

Hiernach ergibt sich für die

IV. Kinetik

der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff:

$$v = S_1 \zeta + S_2 \eta = \frac{S_1 S_2}{\lambda'} \{ \sqrt{R+1} - 1 \}$$

H_2O -Abspaltung (SO_4^{2-} -Bildung) oder Entladung von SO_3^- zu SO_3 würde zu keiner Änderung der aus dem betreffenden Mechanismus abzuleitenden Kinetik führen.

mit den Extremen^{10a}, sofern $R \gg 1$ (in symbolischer Darstellung)

$$v_R = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda'} p S_1 S_2}; \quad v_r = 2 \lambda p.$$

V. Zusammenhalt mit experimentellen Ergebnissen.

Die gewonnenen kinetischen Ergebnisse sollen nun, wie bereits einleitend bemerkt, mit den experimentellen Daten zusammengehalten werden, zu denen *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*² gelangt sind. Ihre Versuche sind mit so großer Sorgfalt angelegt und mit so vielfacher Variation der angewandten Materialien durchgeführt, daß, wie die Autoren mit Recht ausdrücklich betonen, die untersuchten Systeme mit großer Sicherheit als katalysatorfrei bezeichnet werden können, sofern nicht absichtlich Katalysatoren zugesetzt wurden; dieser Umstand vor allem ist es, der bei der wohlbekannten außerordentlichen Katalysator-Empfindlichkeit der in Rede stehenden Oxydation die genannte Arbeit so sehr geeignet macht, als Grundlage für Berechnungen zu dienen.

Sie zeigt vorerst in allen Details, daß die Geschwindigkeit substrat-abhängig ist, so daß die Gültigkeit etwa von v_r nicht in Frage kommt. Schaltet somit dieses eine Extrem^{10b} aus, so mag versucht werden, ob das andere Extrem — v_R — mit einiger Berechtigung herangezogen werden kann; ist doch die exakte Geschwindigkeitsbeziehung so kompliziert, daß bei dem immerhin eng begrenzten Versuchsmaterial, das vorliegt, kaum zu erwarten ist, daß mit dieser erfolgreich operiert werden kann.

Was v_R betrifft, so dürfte eine zulässige Vereinfachung darin bestehen, daß in S_1 und S_2 das Verhältnis, in welches sich die Oxydation zwischen SO_3^{2-} und HSO_3^- aufteilt, als ungefähr übereinstimmend angenommen wird, daß also

$$\frac{k_1}{k_1'} \doteq \frac{k_2}{k_2'} = \alpha;$$

dann wird

$$\sqrt{S_1 S_2} = \sqrt{k_1' k_2'} \{ \alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-) \},$$

und unter Einsetzung der Werte für λ und λ' :

$$v_R \doteq 2 \{ \alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-) \} \sqrt{\frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{\bar{\kappa} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{\bar{\kappa}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}} k_1' k_2' p$$

^{10a} Man erkennt, daß Variation des Sauerstoffdruckes p innerhalb möglichst weiter Grenzen besonders aufschlußreich wäre.

^{10b} In Hinblick auf den weiter unten diskutierten, besonders hervortretenden Einfluß der H^+ -Konzentration sei bemerkt, daß auch das Extrem v_r in seinem Faktor λ eine antibate H^+ -Abhängigkeit aufweist.

bzw. bei konstantem Sauerstoffdruck

$$v_R \doteq \text{prop.} \frac{\alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}} \sqrt{\frac{\bar{\kappa} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{\bar{\kappa}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}}.$$

Die unter dem Wurzelzeichen stehende H^+ -Funktion wird wohl nur eine sehr geringfügige H^+ -Abhängigkeit aufweisen können; sie verschwindet gänzlich, sofern Sauerstoff in seiner primären Einwirkung ausschließ-lich nur sei es mit O^{2-} -Ion, sei es mit OH^- -Ion reagiert. Man wird daher berechtigterweise ansetzen können

$$v_R \doteq g \frac{\alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}}; \quad g = 2 \sqrt{\frac{\bar{\kappa} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{\bar{\kappa}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}} k_1' k_2' p.$$

Dieser aus dem entwickelten Mechanismus abgeleitete Ansatz zeigt nun bereits^{10c} eine auffallende Ähnlichkeit mit jenem empirisch gewonnenen, in den *Fuller* und *Crist* ihre experimentellen Ergebnisse kleiden. Sie finden innerhalb eines erheblichen Variationsbereiches, „as the first approximation“

$$v_F^{11} = (q_1 + q_2 \sqrt{[\text{H}^+]}) (\text{SO}_3^{2-})^{12, 13}, \\ q_1 = 0,013 (\text{sec}^{-1}; 25^\circ \text{C}); \quad q_2 \sim 6,6 [(\text{Mol/l})^{-\frac{1}{2}} \text{sec}^{-1}; 25^\circ \text{C}].$$

In „neutralem Sulfit“ fanden die Autoren in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,001 und 0,015 Mol SO_3^{2-} /l strenge, weiterhin bis 0,05 Mol/l annähernde Monomolarität in bezug auf (SO_3^{2-}) , wobei sich die Variation des H^+ -Niveaus während des Oxydationsverlaufes (von pH = 8,8 zu pH = 8,2) nicht bemerkbar machte. In angesäuerter, also HSO_3^- neben SO_3^{2-} enthaltender Lösung wird die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald, mit Annäherung an vollständige Oxydation des SO_3^{2-} -Anteils, innerhalb des beobachteten Zeitintervalles (100 bis 200 sec) praktisch unmerklich (siehe l. c., Abb. 3, S. 1617), ein Verhalten, das die Verfasser dahin diskutieren, daß lediglich das Sulfition, nicht aber auch das Bisulfition der Oxydation durch Sauerstoff anheimzufallen vermag, wobei die Oxydation des Sulfitions durch H^+ -Ionen — additiv, proportional der Wurzel aus der H^+ -Konzentration — katalysiert werde. Eine solche Auffassung muß nun aber offenbar als außerordentlich unwahrscheinlich gelten, denn sie bedingt, daß Bisulfit- und SO_2 -Lösungen durch Sauerstoff überhaupt nicht oxydabel wären, was der Erfahrung widerspricht.

^{10c} Siehe die weiter unten folgenden Ausführungen.

¹¹ Der Index *F* deutet auf den Namen *Fuller*.

¹² Die Bezeichnungen mußten zur Vermeidung von Verwechslungen abgeändert werden: $q_1 = k_1$ (*Fuller*); $q_2 = k_4$ (*Fuller*).

¹³ In v_F sind dem oben Gesagten zufolge für SO_3^{2-} und — s. w. u. — für HSO_3^- die tatsächlichen — „eckig“ zu klammernden — und die analytischen — „rund“ zu klammernden — Konzentrationen identifiziert.

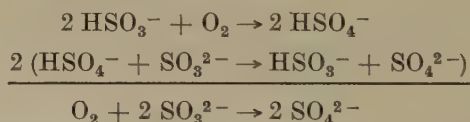
Weder für den monomolaren Verlauf dieser — scheinbaren — Oxydation von SO_3^{2-} , noch für die auch von den Verfassern als seltsam empfundene Art ihrer Katalyse durch H^+ -Ion konnte ein Mechanismus angegeben werden.

Die obige Beziehung für v_F kann indessen auch geschrieben werden

$$v_F = q_1 (\text{SO}_3^{2-}) + q_2 \frac{(\text{SO}_3^{2-})[\text{H}^+]}{\sqrt{[\text{H}^+]}} = q_1 (\text{SO}_3^{2-}) + q_2 K'_S \frac{(\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}}$$

wobei mit K'_S die Dissoziationskonstante von HSO_3^- , ausgedrückt in Molaritäten $\left(= \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{(\text{HSO}_3^-)} \right)^{13}$ bezeichnet sei. So umgestaltet, wird zwischen der theoretischen (v_R) und der empirischen (v_F) Geschwindigkeitsformel eine nahe Beziehung kaum zu verkennen sein. Sie werden identisch, sofern sich herausstellen sollte, daß in der v_R -Beziehung $\alpha \doteq 0$ und in der v_F -Beziehung bei Einsetzung des neuerer Zeit entstammenden tatsächlichen Wertes von K_S der erste Term in Wegfall kommt¹⁴.

Solange im Substrat Mischungen von Sulfit und Bisulfit vorliegen, oxydiert Sauerstoff *bruttogemäß* praktisch allerdings (siehe oben) bloß Sulfit unter Konstanz des Bisulfitgehaltes, indem im Falle tatsächlicher Oxydation von Bisulfit die Umsetzungen



scheinbare ausschließliche Oxydation von SO_3^{2-} vortäuschen. eine Folge der so sehr verschiedenen Stärken der beiden Säuren HSO_3^- und HSO_4^- ¹⁵.

Bezeichnen wir die Anfangskonzentrationen von Sulfit und Bisulfit mit a und b , und haben sich zur Zeit $t \frac{x}{2}$ Mole O_2 oxydierend umgesetzt, so liegen, unabhängig von dem tatsächlichen Oxydationsvorgang, im Substrat die Konzentrationen $(\text{SO}_3^{2-}) = a - x$ und $(\text{HSO}_3^-) = b$ vor;

¹⁴ Siehe weiter unten. — Die Autoren nehmen für die Dissoziationskonstante K_S gemäß älteren Messungen den Wert $5 \cdot 10^{-6}$ an; dieser ist jedoch tatsächlich nahezu 100mal kleiner, nämlich $K_S = 6,43 \cdot 10^{-8}$ (25°C) [*H. V. Tarter* und *H. H. Garretson*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 808 (1941)]; die „Konstante“, ausgedrückt in Molaritäten (und nicht in Aktivitäten), sei mit K'_S bezeichnet. Siehe etwa auch *Britton* und *Robinson*, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 531 (1932); *J. chem. Soc. London* **1931**, 458. — *Britton* und *Dodd*, *ibid.* **1931**, 829.

¹⁵ $\frac{K_{\text{HSO}_4^-}}{K_{\text{HSO}_3^-}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{6,4 \cdot 10^{-8}} \doteq 2 \cdot 10^5$; siehe z. B. *M. S. Sherill* und *A. A. Noyes*, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 186 (1926). — *W. J. Hamer*, *ibid.* **56**, 864 (1934).

die abgeleitete Geschwindigkeitsbeziehung in der Form

$$v_R = - \frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = g \frac{\alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{K'_S} \sqrt{\frac{(\text{HSO}_3^-)}{(\text{SO}_3^{2-})}}} = \\ = \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{(\text{SO}_3^{2-})} \left\{ \alpha \frac{(\text{SO}_3^{2-})}{\sqrt{(\text{HSO}_3^-)}} + \sqrt{(\text{HSO}_3^-)} \right\}$$

führt demnach zu der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{a-x} \left\{ \frac{\alpha}{\sqrt{b}} (a-x) + \sqrt{b} \right\} = \sqrt{a-x} \{g_1(a-x) + g_2\}^{16}, \\ g_1 = \frac{g \alpha}{\sqrt{K'_S b}}; \quad g_2 = \frac{g \sqrt{b}}{\sqrt{K'_S}}.$$

Prüft man diese Differentialgleichung an Hand der experimentellen Daten, die *Fuller* und *Crist* in ihrer Tabelle IV (l. c., S. 1617) vereinigt haben, so erhält man befriedigende Übereinstimmung, sofern

$$\alpha \doteq 0$$

gesetzt wird. Dies besagt, daß, in Gegensatz zu den geäußerten Anschauungen, nicht Sulfit, sondern *praktisch ausschließlich Bisulfit* es ist, welches *durch Sauerstoff oxydiert wird*, eine Schlußfolgerung, die, wie wir sehen werden, mit keinem der von den Autoren erhaltenen Ergebnissen in Widerspruch steht. Dann aber lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$v_R = - \frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{(\text{SO}_3^{2-}) (\text{HSO}_3^-)} = \\ = \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{\frac{K'_S (\text{HSO}_3^-)^2}{[\text{H}^+]}} = g \frac{(\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}} \quad \text{bzw.} \quad g \frac{[\text{HSO}_3^-]}{\sqrt{[\text{H}^+]}}^{17}, \\ \frac{dx}{dt} = \frac{g \sqrt{b}}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{a-x} = \bar{g} \sqrt{b} \sqrt{a-x}; \quad \bar{g} = \frac{g}{\sqrt{K'_S}},$$

¹⁶ Integriert:

$$\arctg \frac{\sqrt{\frac{b}{\alpha}} (\sqrt{a} - \sqrt{a-x})}{\frac{b}{\alpha} + \sqrt{a(a-x)}} = \frac{g}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{K'_S}} \cdot t.$$

¹⁷ Bei lediglicher Gegenwart von Bisulfit (der Anfangskonzentration b ; der Konzentration zum Zeitpunkte t : $b-y$) kann im Laufe der Oxydation annähernd

$$[\text{H}^+] \doteq \sqrt{K_{\text{HSO}_4^-} \cdot y}$$

gesetzt werden, so daß

$$\frac{dy}{dt} = \frac{g}{\sqrt{K_{\text{HSO}_4^-}}} \frac{b-y}{\sqrt{y}}; \quad \frac{g}{\sqrt{K_{\text{HSO}_4^-}}} = 2,6 \cdot 10^{-5};$$

komplizierter wird die Geschwindigkeitsbeziehung bei gegenüber (SO_3^{2-}) äquivalentem oder überäquivalentem Zusatz von Säure; dann liegt im

Tabelle 2²¹.

1		2		3	
$(\text{SO}_3^{\text{B-}}) = 95 \cdot 10^{-4}$ $(\text{HSO}_3^{\text{B-}}) = 65 \cdot 10^{-4}$		$(\text{SO}_3^{\text{B-}}) = 0$ $(\text{HSO}_3^{\text{B-}}) = 65 \cdot 10^{-4}$		$(\text{SO}_3^{\text{B-}}) = 0$ 1% von $(\text{HSO}_3^{\text{B-}}) = 0,65 \cdot 10^{-4}$ Mole $\text{HSO}_3^{\text{B-}}$ sind oxydiert ²²	
$[\text{H}^+]_1$	v_1	$[\text{H}^+]_2$	v_2	$[\text{H}^+]_3$	v_3
		$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1}$	$\frac{v_2}{v_1}$	$\frac{[\text{H}^+]_3}{[\text{H}^+]_1}$	$\frac{v_3}{v_1}$
$5,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	420	$\frac{1}{20}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$\frac{1}{30}$
		$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 3.

$(\text{SO}_3^{\text{B-}}) \cdot 10^4 = 132$ $(\text{HSO}_3^{\text{B-}}) \cdot 10^4 = 32$		95 65		48 97		30 130	
$[\text{H}^+]_{t=0} \cdot 10^8$	$v_{\text{ober}} \cdot 10^5$	$[\text{H}^+]_{t=0} \cdot 10^8$	$v_{\text{ober}} \cdot 10^5$	$[\text{H}^+]_{t=0} \cdot 10^8$	$v_{\text{ober}} \cdot 10^5$	$[\text{H}^+] \cdot 10^8$	$v_{\text{gef.}} \cdot 10^5$
	$v_{\text{gef.}} \cdot 10^5$		$v_{\text{gef.}} \cdot 10^5$		$v_{\text{gef.}} \cdot 10^5$		$v_{\text{gef.}} \cdot 10^5$
2,0	20,0	5,9	23,2	20,3	16,5	37,2	14,6
		20,0	23,3	17,1			

²¹ Die eingetragenen Werte sind, mit Ausnahme jener der dritten Kolonne, die Anfangswerte ($t = 0$) unter den in der betreffenden Kolonne angegebenen Konzentrationsbedingungen.
²² Rückgerechnet aus den Angaben der Autoren.

so erhält man ($f = 1,34$)

$$g = \bar{g} \sqrt{K'_S} \stackrel{20}{=} 2,96 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{6,43 \cdot 1,34 \cdot 10^{-8}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ (Mol/l)}^{1/2} \text{ sec}^{-1};$$

25° C).

Der in Tabelle 1 zutage tretende Beleg erfährt nun aber weiterhin wesentliche Stützen durch eine Reihe von

V. Folgerungen,

die aus der für die Oxydationsgeschwindigkeit erhaltenen Beziehung gezogen werden können.

Zunächst ist ersichtlich, daß der eigenartige Kurvenverlauf, wie er in Abb. 3 (l. c., S. 1617) der Arbeit von *Fuller* und *Crist* zum Ausdruck kommt, eine andere — und wohl auch plausiblere — Erklärung findet als jene, die von den Verfassern gegeben wird: das so auffallende Absinken der Oxydationsgeschwindigkeit mit Annäherung an Aufbruch der Sulfitkomponente, so daß sich innerhalb der Beobachtungszeit schließlich ein fast horizontaler Verlauf der Reaktionsfortschritt-Zeit-Kurve ergibt, ist *nicht* darauf zurückzuführen, daß die Bisulfitkomponente durch Sauerstoff nicht oxydabel ist — *diese* ist es im Gegenteil, die allein oxydabel ist —, sondern darauf, daß mit Aufbrauch von Sulfit die H^+ -Konzentration außerordentlich ansteigt. Die vorstehende Tabelle 2 gibt, etwa an Hand der zweiten in Tabelle 1 enthaltenen Versuchsreihe, hierüber eine Übersicht.

Die vorstehende Tabelle 3 gibt weiterhin unter Angabe der betreffenden H^+ -Konzentration für die von *Fuller* und *Crist* unter Säurezusatz durchgeführten Versuche die Anfangsgeschwindigkeit ($v_{0\text{ ber.}}$) wieder, wie sich diese theoretisch gemäß der Beziehung für v_R berechnet, in Zusammenhalt mit den von den Autoren experimentell gefundenen Durchschnittsgeschwindigkeiten ($\bar{v}_{\text{gef.}}$), zugeordnet dem für die Beobachtung gewählten ersten Zeitintervall (20 sec). Die Übereinstimmung ist zunächst eine ausgezeichnete; die Differenz bei den beiden letztgenannten Versuchen ist zweifellos auf den oben diskutierten Umstand zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit um so frühzeitiger absinkt, je größer die Acidität ist, ein Umstand, der naheliegenderweise bereits in der Durchschnittsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt.

Des weiteren gibt der hier dargelegte Mechanismus und die aus ihm gezogenen Folgerungen die Erklärung für den wiederholt beobachteten²³ und auch in vorstehender Tabelle 3 zum Ausdruck kommenden Befund, daß bei festgehaltener Anfangskonzentration c an „Gesamtsulfit“ $[(SO_3^{2-}) + (HSO_3^-) = c]$ die Oxydationsgeschwindigkeit bei Variation der H^+ -Konzentration, also bei wechselndem Verhältnis $\frac{(SO_3^{2-})}{(HSO_3^-)}$, ein *Maximum* durchschreitet. Unter der genannten Voraussetzung folgt für $t = 0$, da

$$K'_S = \frac{[H^+]_0 (c - (HSO_3^-)_0)}{(HSO_3^-)_0},$$

²³ Siehe z. B. *W. Reinders* und *S. I. Vless*, *Anm.* 1, 1925.

²⁴ Die Dissoziationskonstante K_w des Wassers sei in dem hier in Betracht kommenden Bereiche unabhängig von der ionalen Konzentration angenommen.

$$(\text{HSO}_3^-)_0 = c \frac{[\text{H}^+]_0}{K'_S + [\text{H}^+]_0},$$

$$v = g c \frac{\sqrt{[\text{H}^+]_0}}{K'_S + [\text{H}^+]_0};$$

diese letztere Beziehung durchschreitet, wie man leicht findet, ein Maximum, wenn

$$[\text{H}^+]_0 = K'_S,$$

so daß

$$v_{0\max.} = c \frac{g}{2\sqrt{K'_S}}.$$

In den in obigen Tabellen registrierten Versuchen ist im Mittel

$$c = 157 \cdot 10^{-4},$$

$$K'_S = 8,7 \cdot 10^{-8},$$

so daß

$$v_{0\max} = \frac{8,7 \cdot 10^{-6} \cdot 157 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 2,93 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 23,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l, sec}^{-1};$$

$$25^\circ \text{ C.}$$

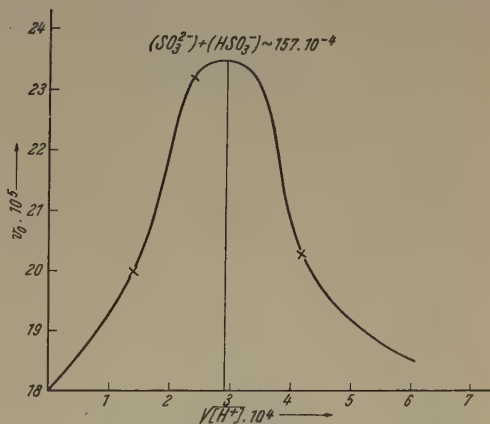


Abb. 1.

Abb. 1 zeigt — trotz der Spärlichkeit der zur Verfügung stehenden Punkte — daß die $v_0 \cdot [\text{H}^+]_0$ -Kurve in der Tat bei $[\text{H}^+]_0 = \sqrt{K'_S} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ ein Maximum durchläuft, wobei $v_{0\max}$ zwischen $23 \cdot 10^{-5}$ und $24 \cdot 10^{-5}$ (Mol/l; sec⁻¹), wohl sehr wahrscheinlich bei $23,5 \cdot 10^{-5}$ gelegen ist, in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie.

Schließlich scheint mir eine wesentliche Stütze der hier vertretenen Anschauungen darin zu liegen, daß diese auch die

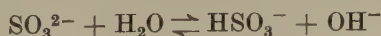
VI. Kinetik der Oxydation von reinem Sulfit,

also von praktisch HSO_3^- -freiem SO_3^{2-} , in starker Annäherung an die Daten von *Fuller* und *Crist* berechnen lassen.

Unter Einführung von (SO_3^{2-}) schreiben wir

$$\begin{aligned} v_R &= g \frac{[\text{HSO}_3^-]}{\sqrt{[\text{H}^+]}} = \frac{g}{K'_S} \frac{(\text{SO}_3^{2-}) [\text{H}^+]}{\sqrt{[\text{H}^+]}} = \frac{g}{K'_S} (\text{SO}_3^{2-}) \sqrt{[\text{H}^+]} = \\ &= \frac{8,7 \cdot 10^{-8}}{6,43 \cdot 10^{-8} f} (\text{SO}_3^{2-}) \sqrt{[\text{H}^+]} = \frac{1,36 \cdot 10^2}{f} (\text{SO}_3^{2-}) \sqrt{[\text{H}^+]}. \end{aligned}$$

$[\text{H}^+]$ ergäbe sich aus dem Betrage der Hydrolyse von Sulfit:



$$K'_H = \frac{K_w^{24}}{K'_S} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,43 \cdot 10^{-8} \cdot f} = \frac{1,55 \cdot 10^{-7}}{f},$$

zu

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K'_S}{(SO_3^{2-})}} = \frac{2,53 \cdot 10^{-11} \cdot f^{1/2}}{\sqrt{(SO_3^{2-})}},$$

und mithin wäre unter Voraussetzung des Vorliegens reiner Hydrolyse (also bei Fernhaltung jeglichen H^+ -liefernden oder verbrauchenden Fremdstoffes) die Oxydationsgeschwindigkeit:

$$v_R = g \sqrt[4]{\frac{K_w}{K'_S}} \cdot \sqrt[4]{(SO_3^{2-})^3} = 6,8 \cdot 10^{-4} f^{-3/4} \sqrt[4]{(SO_3^{2-})^3}.$$

Die soeben vermerkte Voraussetzung der Abwesenheit jeder „fremden“ H^+ -Ionenquelle hat nun aber bei den Lösungen, die *Fuller* und *Crist* untersuchten, nicht vorgelegen^{24a}; denn die Autoren geben für ein (SO_3^{2-}) -Intervall von 0,001 bis 0,015 Mol/l eine einheitliche Anfangs- H^+ -Konzentration an, nämlich $10^{-8,8}$ (die sich während des Reaktionsablaufes auf $10^{-8,2}$ erhöhte), während die reine Hydrolyse in diesem SO_3^{2-} -Bereiche eine H^+ -Konzentration von $10^{-9,09}$ bis $10^{-9,62}$ ergibt.

Nimmt man indessen die H^+ -Konzentration, wie die Verfasser sie fanden, als gegeben und (ungefähr) konstant an, einerseits als $10^{-8,8}$, andererseits als $10^{-8,2}$, so erhält man in der Tat eine „monomolare“ Geschwindigkeitskonstante für die Oxydation von Sulfit durch Sauerstoff

$$-\frac{d(SO_3^{2-})}{dt} = k_1 (SO_3^{2-}); \quad k_1 = \frac{1,36 \cdot 10^3}{f} \sqrt{[H^+]},$$

und zwar zum Betrage

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,36 \cdot 10^3 \times \begin{array}{l} \text{einerseits } 10^{-4,4 \text{ }^{25}} \\ \text{andererseits } 10^{-4,1} \end{array} \\ &= \begin{array}{l} 0,0054 \text{ einerseits} \\ 0,011 \text{ andererseits} \end{array} \end{aligned}$$

^{24a} Es liegt mir selbstverständlich ferne, durch diesen Hinweis irgendwelche Kritik zu üben; die eigenartige Rolle, die die H^+ -Ionen bei Oxydation durch Sauerstoff (offenbar nicht nur von Sulfit) zu spielen scheinen, war den Autoren nicht bekannt, und so mochte leicht — etwa durch CO_2 — eine Erhöhung über die allein durch Hydrolyse bedingte minimale H^+ -Konzentration stattgefunden haben.

²⁵ Von f sei bei dieser bloß größenordnungsmäßigen Berechnung abgesehen. — Die Konstanz des monomolar berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten, trotz Erhöhung von $[H^+]$ im Verhältnis von ungefähr 1 : 2 während des Oxydationsverlaufes, dürfte wohl auf kompensierende Effekte zurückzuführen sein, herrührend etwa von spezifischen Einflüssen der ionalen Konzentration bei Ersatz von Sulfit durch Sulfat; auch bedenke man den im Sinne der obwaltenden Beziehungen bestehenden eigenartigen Zusammenhang zwischen $[H^+]$ und — dank Oxydation — abnehmender SO_3^{2-} -Konzentration.

während die Verfasser

$$k_1 = 0,013$$

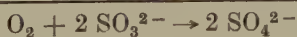
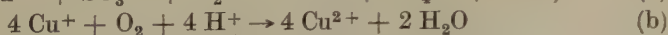
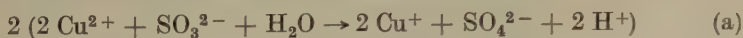
fanden. In dieser zumindest größenordnungsmäßige Übereinstimmung scheint mir eine starke Stütze für die Angemessenheit der hier entwickelten Kinetik bzw. für das Zutreffen des hier erörterten Oxydationsmechanismus zu liegen; man bedenke, daß es auf diese Weise möglich wurde, von den beiden in der *Fuller-Cristschen* empirischen Geschwindigkeitsformel enthaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten die Lage des einen (k_1) aus dem Werte des anderen ($k_{4 \text{ revidiert}} = g$) zu berechnen.

Unabhängig aber von diesem speziellen Falle scheint mir der Hinweis von Interesse, wie sehr die Geschwindigkeit, mit der (praktisch unangesäuertes) Sulfit durch Sauerstoff (Luft) oxydiert wird, von Zufälligkeiten abhängig sein wird; die H^+ -Ionenkonzentration wird im allgemeinen durch die Hydrolyse, wie ja auch die eben besprochenen Versuche zeigen, viel zu wenig definiert sein, um reproduzierbare Geschwindigkeiten zu ermöglichen; CO_2 , SiO_2 aus den Gefäßwänden, zufällige minimale Säurezumischungen und ähnliche Zufälligkeiten, die in der Sulfitlösung zu spurenweiser Bisulfitbildung führen, werden, sind nicht besondere Vorkehrungen getroffen, den Fortschritt der Sauerstoffaufnahme wesentlich und in unvorhergesehener Weise beeinflussen; ein Teil der vielen voneinander abweichenden Resultate¹, die diesbezüglich gefunden, veröffentlicht und diskutiert wurden, sind sicherlich auf den genannten Umstand zurückzuführen; anderseits werden Zusätze zu Sulfit, die H^+ -Ionen anzulagern (zu adsorbieren) vermögen, gemäß dem Zusammenhange zwischen v und $\sqrt{[H^+]}$ verzögernd wirken müssen, was bisher wohl kaum beachtet worden ist. Ob nicht die so viel diskutierte Wirkungsweise der mannigfachen negativen Katalysatoren etwa teilweise auf den gleichen Effekt zurückzuführen ist, sei dahingestellt.

Was schließlich die positive

VII. Cu^{2+} -Ionenkatalyse

der Oxydation (Autoxydation) von Sulfit betrifft, die seit nahezu einem halben Jahrhundert²⁶ vielfältige Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, so scheint hier auch in dieser Richtung hinreichend durchsichtiges Material nur spärlich vorzuliegen. Ist doch kaum die Frage entschieden, wie sich die geschwindigkeitbestimmenden Reaktionslinien auf die beiden zur Oxydation führenden Bruttoumsetzungen



²⁶ Seit der Arbeit von A. Titoff, Anm. 1, 1903.

verteilen, bzw. — im Extremfall — welche dieser beiden Umsetzungen geschwindigkeitbestimmend ist. *Fuller* und *Crist*, die im Falle von Cu^{++} -Zusatz bei der Sorgfalt ihrer Versuchsführung kaum irgendeine fremde Quelle beschleunigender oder verzögernder Einwirkung (abgesehen von irgendeiner H^+ -Ionenquelle; S. 831) zu befürchten hatten, nehmen an, daß (a) die Geschwindigkeit bestimmt und formulieren den katalysierenden Effekt proportional dem Produkte aus der Cu^{2+} - und der SO_3^{2-} -Ionenkonzentration, so daß (b) relativ zu (a) „unendlich schnell“ verlaufen müßte. Keine dieser Annahmen hat indessen viel Wahrscheinlichkeit für sich. So weisen in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen *H. W. Albu* und *H. D. Gf. v. Schweinitz*²⁷ ausdrücklich darauf hin, daß „die Einwirkung von Kupfer(II) auf Sulfid in augenblicklicher Reaktion Dithionat in demselben pH-Gebiet liefert“ — dieses Gebiet lag bei *Fuller* und *Crist* zwischen 8,8 und 8,2 —, „in dem die Autoxydation des Sulfits verläuft“. Auch ist andererseits unmeßbar schnelle Oxydation von Cuprosalz durch Sauerstoff (Luft) kaum anzunehmen; es mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß in einem nicht ganz unähnlichen Falle, der Cuproionenkatalyse der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion, die Oxydation nicht von Thiosulfat (durch Cu^{++} -Ionen), sondern die von Cu^+ -Ionen (durch H_2O_2) geschwindigkeitbestimmend ist²⁸.

Nimmt man somit (b) als geschwindigkeitbestimmend an, so vollzieht sich diese Oxydation offenbar nach gleichem Schema wie die von (unkatalysiertem) Sulfid. Die Cuproion als Partner enthaltenden zeitlich maßgeblichen Reaktionslinien



führen, in Zusammenhalt mit den entwickelten kinetischen Bildungsvorgängen für die oxydierenden Radikale O_2^- ($[\text{O}_2^-]_{\text{st}} = \zeta^*$) und OH^- ($[\text{OH}]_{\text{st}} = \eta^*$), zu den aus den Stationaritätsbedingungen

$$\lambda p = \{\lambda' \eta^* + k_1^* [\text{Cu}^+]\} \zeta^* = \{\lambda' \zeta^* + \frac{k_2^*}{3} [\text{Cu}^+]\} \eta^*$$

sich ergebenden Beziehungen

$$\eta^* = \varrho^* \zeta^*; \quad \varrho^* = \frac{3k_1^*}{k_2^*},$$

$$\zeta^* = \frac{k_2^* [\text{Cu}^+]}{6\lambda'} \{ \sqrt{R^* + 1} - 1 \},$$

$$\eta^* = \frac{k_1^* [\text{Cu}^+]}{2\lambda'} \{ \sqrt{R^* + 1} - 1 \},$$

²⁷ Siehe Anm. 1, 1932.

²⁸ *E. Abel*, *Mh. Chem.* **34**, 1361 (1913).

wo

$$R^* = \frac{12 \lambda \lambda' p}{k_1^* k_2^* [\text{Cu}^+]^2},$$

woraus für die Geschwindigkeit der durch Cu^{2+} katalysierten Sulfit-oxydation

$$\begin{aligned} v^* &= -\frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = \frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(\text{Cu}^{2+})}{dt} = \frac{1}{2} [\text{Cu}^+] \{k_1^* \zeta^* + k_2^* \eta^*\} = \\ &= \frac{k_1^* k_2^* [\text{Cu}^+]^2}{3 \lambda'} \{ \sqrt{R^* + 1} - 1 \} \end{aligned}$$

folgt.

Extreme:

$$v_{R^*}^* = [\text{Cu}^+] \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda'} k_1^* k_2^* p}; \quad v_{\eta^*}^* = 2 \lambda p = 2 \frac{\bar{\kappa} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} p.$$

Lag im Falle der (unkatalysierten) Sulfitoxydation die Vermutung nahe, daß der Zahlenwert von R weit nachbarlicher dem erstgenannten als dem zweitgenannten Extrem gelegen ist, so wird man bei der Oxydation von Cuprosalz kaum in der Annahme fehlgehen, daß hier das Umgekehrte der Fall sein dürfte: der katalysierende Einfluß selbst kaum nachweislicher Spuren von Kupferionen weist darauf hin, daß der Nenner von R^* so groß sein mag, daß leichthin R^* kleiner oder selbst sehr viel kleiner als 1 sich ergibt, wobei näherungsweise oder vollends $v_{\eta^*}^*$ als Geschwindigkeit der durch Cu^{2+} katalysierten Sulfitoxydation resultiert. Dann würde die Geschwindigkeit von (b), also der katalytische Effekt — insbesondere bei nicht allzu geringen Kupfergehalten — näherungsweise oder vollends vom Kupfergehalt unabhängig sein.

Ich möchte fast glauben, daß *dieser* Ursache die von *Fuller* und *Crist* in ihrer Abb. 2 (l. c., S. 1646) verzeichneten Kurven des Reaktionsverlaufes zuzuschreiben sind — trotz einer Katalysatorvariation von 10^{-8} bis 10^{-4} koinzidieren sie nahezu —, und nicht dem von den Autoren vermuteten Grunde der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von Cuprihydroxyd; scheint mir doch bei den ganz außerordentlichen Verdünnungen jeder der beiden Komponenten, der Cu^{++} - und der OH^- -Ionen, zumindest zeitweiser Bestand von „Übersättigung“ wahrscheinlicher als augenblickliche Ausfällung bis zur Sättigung. Auch ist aus dem Kurvenverlauf immerhin eine leichte Zunahme der Geschwindigkeit mit zunehmendem Katalysatorgehalt innerhalb des genannten Intervalls kaum zu verkennen.

Die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit aber mit Oxydationsfortschritt, wie eine solche aus den von den Verfassern in Tabelle III (l. c., S. 1647) zusammengestellten Versuchen hervorgeht, kann sehr wohl mit der Zunahme der H^+ -Ionenkonzentration zusammenhängen, die, wie die Autoren hervorheben und bereits vermerkt wurde, „during

a run“ durchschnittlich von $\text{pH} = 8,8$ bis $\text{pH} = 8,2$ anstieg; λ variiert antibat mit $[\text{H}^+]$; je höher die Acidität, desto langsamer wird die Cupro- zur Cupristufe oxydiert; auch diese Schlußfolgerung wird von der Erfahrung bestätigt.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff jenen Mechanismus zugrunde zu legen, über den, wie ich in vorangegangenen Publikationen ausführte, sich solche Oxydationen in homogenem wäßrigem System im allgemeinen zu vollziehen scheinen. Die aus diesem Mechanismus entwickelbare Kinetik wird abgeleitet und an der Literatur entnommenen experimentellen Befunden geprüft. Unbeschadet notwendig vereinfachender Annahmen kann das wesentliche Ergebnis dahin zusammengefaßt werden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Sulfitlösungen proportional der Konzentration von HSO_3^- -Ion ist und umgekehrt proportional der Wurzel aus der H^+ -Ionenkonzentration. Aus diesem Sachverhalt ergibt sich eine Reihe von Folgerungen, die, soweit prüfbares experimentelles Zahlenmaterial vorliegt, mit diesem nicht nur in qualitativer, sondern in quantitativer Richtung übereinstimmen. Die mutmaßliche Wirkungsweise der positiven Kupferionenkatalyse wird diskutiert.

Zur Theorie der Oxydation von Ferro-Ion durch Sauerstoff.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 1. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

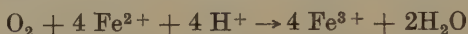
In einer kürzlich erschienenen Publikation¹ habe ich versucht, den Mechanismus, über den sich im allgemeinen Oxydationen durch Sauerstoff in wäßrigem System zu vollziehen scheinen², der Oxydation von Sulfit zu Sulfat zugrunde zu legen. Die sehr reichhaltige Literatur³

¹ Zur Theorie der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff, Mh. Chem. 82, 815 (1951).

² E. Abel, (a) Mh. Chem. 82, 39 (1951); (b) Über einen mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff. II. Mh. Chem. 82, 547 (1951); (c) Österr. Chemiker-Ztg., 52, 105 (1951).

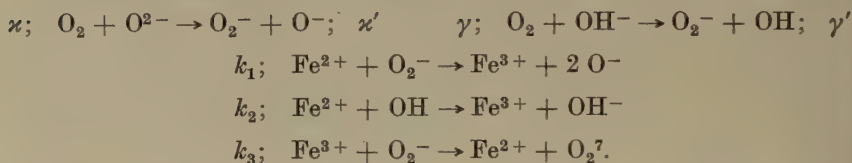
³ J. W. McBain, J. physic. Chem. 5, 623 (1901). — W. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 27, 420 (1901). — G. Just, Z. physik. Chem. 63, 385 (1908); Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3695 (1908). — J. Boselli, C. R. Acad. Sci. Paris 152, 256, 374, 602 (1911). — F. R. Ennos, Proc. Cambridge philos. Soc. 17, 182 (1913). — O. Baudisch, Ber. dtsch. chem. Ges. 52 B, 35 (1919). — R. Thomas und E. T. Williams, J. chem. Soc. London 119, 749 (1921). — J. H. Reedy und J. S. Machin, Ind. Engng. Chem. 15, 1271 (1923). — H. A. Spoehr, J. Amer. chem. Soc. 46, 1494 (1924). — J. H. C. Smith und H. A. Spoehr, J. Amer. chem. Soc. 48, 107 (1926). — Potschak, Amer. Inst. min. metallurg. Engr. No. 1615-D (1926). — S. Miyamoto, Bull. chem. Soc. Japan 2, 40 (1927); Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 9, 203 (1928). — W. Gloud und W. Reise, Gas- u. Wasserfach 72, 1201 (1929). — J. Cornog und A. Herschberger, Chem. Abstr. 25, 1146 (1931). — C. Sandonnini, Gazz. chim. ital. 60, 321 (1930). — E. M. Mikhelson, J. gen. Chem. (U. S. S. R.) 1, 905 (1931). — A. B. Lamb und L. W. Elder, jun., J. Amer. chem. Soc. 53, 137 (1931). — A. Agde und F. Schimmel, Z. anorg. allg. Chem. 225, 29 (1935). — V. V. Ipatieff jun., V. A. Komarov und D. K. Kurmanaev, J. physic. Chem. (U. S. S. R.) 6, 1043 (1935). — J. Weiß, Naturwiss. 23, 64 (1935). — A. Krause und Z. Ernst, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 B, 656, 805 (1936). — Sergeev, Khim. Referat. Zhur. 2, Nr. 5, 111 (1939). — J. R. Pound, J. physic. Chem. 43, 955 (1939). — Yüzü Yamamoto, Chem. Abstr. 35, 7861 (1941). — A. Chrétien und R. Röhmer, Ann. Chim. 18, 267 (1943). — K. A. Kobe und W. Dickey, Ind. Engng. Chem. 37, 429 (1945). — A. P. Belopolskii und

über Oxydation von Ferro-Ion zu Ferri-Ion durch Sauerstoff weist nun zwar kaum ähnlich fundiertes Zahlenmaterial auf, wie dieses bezüglich der Sulfitoxydation zu Gebote stand, und das daher zu quantitativer Prüfung herangezogen werden konnte; in qualitativer Hinsicht indessen gibt der gleiche Mechanismus, exemplifiziert am Beispiel der Ferro-Oxydation, ein so charakteristisches Merkmal dieser Umsetzung wieder — Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Azidität —, daß es von Interesse sein mag, diesen nunmehr auch an Hand der Brutto-reaktion



zu entwickeln⁴; hierbei sei auch eventuelle Rückreduktion⁵ der Oxydationsstufe in Betracht gezogen.

Hiernach zergliedert sich die genannte Oxydation in die Teilvorgänge⁶



Die Stationaritätsbedingungen für O_2^- ($[\text{O}_2^-]_{\text{st}} = \zeta$) und OH ($[\text{OH}]_{\text{st}} = \eta$) führen zu dem Ansatz

$$\lambda p^8 = \{\lambda' \eta + k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]\} \zeta = \{\lambda' \zeta + k_2[\text{Fe}^{2+}]\} \eta - 2 k_1[\text{Fe}^{2+}] \zeta,$$

woraus

$$\eta = \varrho \zeta; \quad \varrho = \frac{3 k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]}{k_2 [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{r}{k_2 [\text{Fe}^{2+}]}$$

folgt; mit den Bezeichnungen

$$k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}] = q$$

$$k_1 [\text{Fe}^{2+}] - k_3 [\text{Fe}^{3+}] = s$$

V. V. Urosov, Zhur. Priklad. Khim. (J. Applied Chem.) **21**, 903 (1948). — J. Weiss, Société de Chimie Physique, Réunion Mai 1951.

⁴ Die Ausführungen beschränken sich auf homogenes wäßriges System.

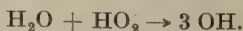
⁵ Reaktionslinie (3) in Publ. (a) (siehe Anm. 2), S. 40; vergl. daselbst auch Anm. 2; siehe insbesondere auch (b), S. 549, Anm. 6, sowie (c).

⁶ Die Bezeichnungen schließen sich eng an jene an, die in der Publikation über die Sulfitoxydation (siehe Anm. 1) Verwendung fanden.

⁷ Die Rückreduktion drückt sich bruttogemäß in der Umsetzung aus:



oder, unter beiderseitiger Addition von 2H^+ , in der Reaktion:



$$^8 \lambda = \frac{\bar{\kappa} + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2}; \quad \lambda' = \frac{\bar{\kappa}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}.$$

ergibt sich

$$\zeta = \frac{q}{2\lambda' \varrho} \{\sqrt{R+1} - 1\}$$

$$\eta = \frac{q}{2\lambda'} \{\sqrt{R+1} - 1\},$$

wo

$$R = \frac{4\lambda\lambda' p \varrho}{q^2}.$$

Für die Geschwindigkeit der Fe^{2+} -Oxydation folgt hiernach

$$v = \frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} = -\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} = 4 \left(-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right) =$$

$$= s\zeta + k_2[\text{Fe}^{2+}]\eta = \frac{q}{2\lambda'} \frac{s+r}{\varrho} \{\sqrt{R+1} - 1\} =$$

$$= \frac{2k_1k_2[\text{Fe}^{2+}]^2}{\lambda'} \cdot \frac{k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]}{3k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]} \cdot$$

$$\cdot \left\{ \sqrt{4\lambda\lambda' p \frac{3k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]}{k_2[\text{Fe}^{2+}]\{k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]\}^2} + 1} - 1 \right\}.$$

Für die Anfangsgeschwindigkeit ($t=0$; $v=v_0$), sofern Vorlage des Oxydationsproduktes, von Ferrisalz, unterbleibt ($[\text{Fe}^{3+}]_{t=0}=0$), bzw. allgemein für v , sofern Rückreduktion überhaupt nicht statthat ($k_3=0$), wird erhalten:

$$v_0 \text{ bzw. } v_{k_3=0} = \frac{2}{3} \frac{k_1k_2[\text{Fe}^{2+}]^2}{\lambda'} \left\{ \sqrt{12\lambda\lambda' p \frac{1}{k_1k_2[\text{Fe}^{2+}]^2} + 1} - 1 \right\}.$$

Extreme⁹:

$$\underline{v_R} = 4k_1 \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda' p} \frac{k_2[\text{Fe}^{2+}]^3}{3k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]}} =$$

$$= {}^{10} \text{prop.}_R \sqrt{\frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^3}{3k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]}}$$

$$\underline{(v_0 \text{ bzw. } v_{k_3=0})_R} = [\text{Fe}^{2+}] \frac{4}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda' p} k_1k_2} = {}^{10} \text{prop.}^*_R \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{\sqrt{[\text{H}^+]}};$$

$$\underline{v_r} = 4\lambda p \frac{k_1[\text{Fe}^{2+}]}{k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\underline{(v_0 \text{ bzw. } v_{k_3=0})_r} = \underline{4\lambda p}.$$

⁹ v_R ad $R \gg 1$; v_r ad $R \ll 1$.

¹⁰ Unter der Voraussetzung konstant gehaltenen Druckes p und unter Vernachlässigung der jedenfalls stark zurüctretenden H^+ -Abhängigkeit des Quotienten $\frac{\bar{\kappa} + \gamma'[\text{H}^+]}{\bar{\kappa}' + \gamma'[\text{H}^+]}$; letztere verschwindet, sofern die Schaffung der Radikale O_2^- und O^- bloß im Zuge der γ - und nicht auch im Zuge der κ -Reaktion erfolgt.

In Hinblick auf den im allgemeinen recht langsamen Verlauf, in welchem Sauerstoff (Luft) von Ferrosalz aufgenommen wird, wird man, ähnlich wie bei der Sulfitoxydation, kaum fehlgehen, der Nachbarschaft der Oxydationsgeschwindigkeit zu v_R eine größere Wahrscheinlichkeit zuzuerkennen als jener zu v_* . Den Formeln für beide Extreme ist antibate Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H^+ -Ionenkonzentration innerhalb des gesamten Bereiches zu entnehmen, ein Zusammenhang, der, wie bereits einleitend bemerkt, von der Erfahrung vollauf bestätigt wird. Mechanismen, welche zu entgegengesetztem Effekt führen, stehen daher mit der Erfahrung offenbar nicht im Einklang.

Soweit mir bekannt, liegt bloß ein einziger Versuch vor, aus einem als plausibel angenommenen Mechanismus die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz abzuleiten: *J. Weiss*³ gelangt unter Annahme unmittelbarer Umsetzung zwischen O_2 und Fe^{2+} über einen Mechanismus, an dem die Radikale O_2^- , HO_2 und OH , sowie H_2O_2 ¹¹ beteiligt sind, zu einer Geschwindigkeitsformel, deren H^+ -Ion enthaltender Faktor F die Form hat

$$\frac{\text{prop.}_1 [Fe^{2+}] [H^+]}{\text{prop.}_1 [Fe^{2+}] [H^+] + \text{prop.}_2 [Fe^{3+}]}$$

Dies würde bedeuten, daß unter den üblichsten Versuchsbedingungen — das ist ohne Vorlage von Ferrisalz — die einsetzende Oxydationsgeschwindigkeit ($t = 0$; $[Fe^{3+}]_{t=0} = 0$; $v = v_0$ ¹²) im gesamten Säurebereich gänzlich unabhängig von dem Betrage der Säurekonzentration ist, und daß unter allen Bedingungen die Oxydationsgeschwindigkeit während des Reaktionsablaufes ceteris paribus um so größer ist, je größer die Azidität ist; die Oxydation würde also um so günstiger verlaufen, je saurer das System ist; dies aber steht bekanntlich in vollem Gegensatz zur Erfahrung. Auch liegt meines Wissens kein Versuchsmaterial vor, demzufolge bei Vorlage von Ferrisalz die Sauerstoffaufnahme — etwa zu Zeitpunkten gleichen Ausmaßes an Umsetzung — mit wachsendem Säuregehalt ansteigt.

J. Weiss glaubt eine Stütze für seine Theorie in den Arbeiten³ von *Smith* und *Spoehr*, *Lamb* und *Elder* und von *Just* zu sehen, die in Ferronatriumpyrophosphat- bzw. Ferrobikarbonatlösungen sehr stark vergrößerte Oxydationsgeschwindigkeiten gefunden hatten. *Weiss* führt diese Befunde auf den Umstand zurück, daß hier durch Komplexbildung bzw. Hydrolyse die Konzentration der Ferri-Ionen so stark herabgedrückt

¹¹ In Hinblick auf intermediäre Bildung von H_2O_2 [siehe Anm. 2, Publ. (b) und (c)], dürfte es von Interesse sein, darauf hinzuweisen, daß im vorliegenden Falle diese Bildung (unter Normalbedingungen) unter Zunahme an freier Energie verläuft: $O_2 + 2 Fe^{2+} + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + H_2O_2$; $\Delta F = + 2990 \text{ cal}$; 25° C .

¹² Eventuell im Wege von Extrapolation leicht erfaßbar.

sei, daß deren verzögernder Einfluß¹³, wie dieser im Faktor F zum Ausdruck kommt, zurücktritt bzw. wegfällt. Da indessen, wie aus der Literatur ersichtlich, keine der in Betracht kommenden Lösungen einen Zusatz von Ferrisalz enthalten haben, so kann zumindest der beobachtete große Betrag der Anfangsgeschwindigkeiten keineswegs in einem Effekt des Oxydationsproduktes gelegen sein; dieser muß vielmehr bedingt sein durch den (Anfangs-) Zustand der zur Oxydation gelangenden Systeme. Man wird nicht fehlgehen, in diesem Zustand in der Tat die Voraussetzung für schnelle Oxydation zu sehen; denn es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Zusammensetzung der genannten Lösungen ein — im Wege einer Art von Pufferung während des Oxydationsfortschrittes nahezu konstantes — sehr niedriges H^+ -Niveau mit sich bringt¹⁴. Dies aber ist nach den Beziehungen, die vorstehend abgeleitet wurden, eine der Hauptbedingungen für schnellen Sauerstoffangriff¹⁵. Es sprechen somit die von *J. Weiss* im Sinne seiner Theorie herangezogenen Arbeiten weit eher zugunsten jenes Mechanismus und jener Kinetik, die Gegenstand vorliegender Mitteilung sind.

Zusammenfassung.

Der in vorangegangenen Publikationen angegebene mutmaßliche Mechanismus, längs dessen Sauerstoff in wäßrigem System zu oxydieren scheint, wird an Hand der Oxydation von Ferro- zu Ferri-Ion exemplifiziert. Die Erfahrungstatsache, daß Ferrosalz von Sauerstoff um so langsamer oxydiert wird, also um so beständiger gegen Sauerstoff ist, je höher die Azidität der Lösung ist, wird durch die gewonnene Kinetik gedeckt. Ein kürzlich von *J. Weiss* angenommener Mechanismus und die aus letzterem abgeleitete Kinetik sind mit der Erfahrung nicht vereinbar.

¹³ Ohne Angabe der numerischen Beträge der von *Weiss* angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten scheint es mir nicht ohne Willkür zu sein, die im allgemeinen beobachtete Langsamkeit des Oxydationsfortschrittes ausschließlich zu Lasten des Oxydationsproduktes (im Wege angenommener Rückreduktion) zu buchen. — Der Standpunkt des Autors, in Verbindung mit dem „rate of the exchange $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ “ von „ O_2 -catalysis“ zu sprechen, scheint mir bedenklich.

¹⁴ Es liegen leider in keiner der genannten Arbeiten pH-Bestimmungen vor; im übrigen weist auch *J. Weiss* auf Hydrolyse beförderndes, also hohes pH hin.

¹⁵ Man beachte, daß die durch Komplexbildung offenbar niedrig gehaltene Konzentration an Ferro-Ion an sich eine niedrige Oxydationsgeschwindigkeit bedingen würde.

Heterogener Zerfall von N_2O an Katalysatoren mit variabler Aktivität.

Von
E. Cremer und E. Marschall.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1951.)

In der vorliegenden Arbeit sollen Versuche mitgeteilt werden über den heterogenen Zerfall von N_2O an Kupferoxyd und Lanthanoxyd. Es wurden dabei Katalysatoren verschiedener Aktivität durch Vorbehandlung bei verschiedenen Temperaturen gewonnen. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten (k) wurden entsprechend der Arrheniusschen Gleichung ausgewertet:

$$k = A \cdot e^{-q/RT} \quad (1)$$

A = Aktivitätskonstante, q = Aktivierungsenergie.

Wie bereits an anderer Stelle mitgeteilt wurde¹, zählt auch der heterogene N_2O -Zerfall zu denjenigen Reaktionen, für die zwischen den Konstanten A und q die Beziehung besteht:

$$\log A = q/a + \text{const.} \quad (2)$$

(a = empirische Konstante).

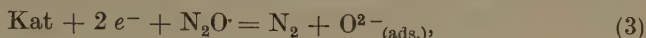
Als eine der Erklärungsmöglichkeiten für diesen Zusammenhang wurde der Durchgang von Elektronen durch eine Potentialschwelle als geschwindigkeitsbestimmender Schritt diskutiert², wobei dieser Übergang von der Anfangs- zur Endkonfiguration oder vom Katalysator zum Substrat stattfinden kann.

Es erscheint uns nun in diesem Zusammenhang sehr interessant,

¹ E. Cremer, Z. Elektrochem. **53**, 269 (1949); J. Chim. physique **47**, 439 (1950).

² E. Cremer, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 1 (1948); Experientia **4**, 349 (1948), sowie loc. cit. ¹.

daß *C. Wagner*³ in einer kürzlich erschienenen Arbeit einen Mechanismus vorgeschlagen hat, bei dem der N_2O -Zerfall durch Übertritt von zwei Elektronen vom Katalysator zum Sauerstoff eingeleitet wird:



Dieses Schema wird besonders gestützt durch den Befund, daß die Leitfähigkeit von Zinkoxyd bei Zusatz von N_2O zur darüberliegenden Sauerstoffatmosphäre herabgesetzt wird. Nicht der Erwartung entsprachen allerdings die Ergebnisse der Untersuchung eines Zinkoxyd-katalysators mit 1% Gallium, der eine fünfzigmal höhere Leitfähigkeit als reines Zinkoxyd, aber nur eine doppelt so große katalytische Wirksamkeit zeigte.

Wenn jedoch eine Beziehung entsprechend der Gl. (2) besteht, so kann man eine mit der Leitfähigkeitsänderung parallel gehende Aktivitätsänderung nicht erwarten. Wertet man die von *C. Wagner*³ gegebenen Messungen nach der ersten Ordnung aus, so zeigt sich, daß der „bessere“ Katalysator die höhere Aktivierungsenergie hat. Die Extrapolation der Kurven für die beiden Katalysatoren führt zu einem Schnittpunkt bei etwa 750° C. Immer, wenn ein solcher Schnittpunkt existiert [was notwendig der Fall ist, wenn Gl. (2) gilt], läßt sich die Aussage, welcher von zwei Katalysatoren der bessere ist, nur in bezug auf ein bestimmtes Temperaturintervall machen⁴. Die Differenz im Logarithmus der k -Werte ist im Schnittpunkt Null, während sie bei anderen Temperaturen mit dem Abstand von T_s wachsende positive oder negative Werte annehmen kann. Berechnet man für die *Wagnerschen* Versuche mit Hilfe der gefundenen Aktivierungswärmen die entsprechenden A -Faktoren, so findet man, daß der A -Wert für den Zink-Gallium-Katalysator um mehr als den gesuchten Faktor 50 größer ist, als der am reinen Zinkoxyd. Wir möchten also die von *Wagner* selbst als Fehlschlag bezeichneten Messungen jedenfalls nicht als Gegenbeweis für das obige, mit vielen Eigenschaften der Reaktionen im Einklang stehende Schema ansehen.

Die Eignung von Kupferoxyd als Katalysator für den N_2O -Zerfall wurde bereits von *Schwab* und *Schultes*⁵ festgestellt, wobei aber für reines (geglühtes und ungeglühtes) CuO kein Schnittpunkt der Kurven im $\log k-l/T$ -Diagramm gefunden wurde.

³ J. chem. Physics 18, 169 (1950).

⁴ Bei der Temperatur des Schnittpunktes (T_s) haben beide Katalysatoren die gleiche Wirksamkeit, bei $T > T_s$ ist der bessere Katalysator derjenige mit der größeren, bei $T < T_s$ derjenige mit der kleineren Aktivierungswärme.

⁵ *G. M. Schwab* und *H. Schultes*, Z. physik. Chem., Abt. B 9, 265 (1930).

1. Darstellung des N_2O .

Das N_2O wurde durch thermische Zersetzung von analysenreinem, käuflichem Ammonnitrat hergestellt. Zur Beseitigung der Hauptmenge des gebildeten Wassers passierte das Gas eine leere Waschflasche, wurde dann zur Entfernung des NO durch eine schwefelsaure Eisen-II-sulfatlösung geschickt und schließlich mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Vor Beginn der katalytischen Versuche wurde das N_2O mit flüssiger Luft ausgefroren, kurze Zeit abgepumpt, das Kondensat wieder verdampft und in Gasbüretten abgefüllt.

2. Herstellung des Katalysators.

a) *Kupferoxyd*. Da es wichtig war, über die Vorgeschichte des Katalysators unterrichtet zu sein, wurde das als Katalysator verwendete Kupfer-oxyd selbst hergestellt. Durch Fällung aus Kupfernitrat mit Kaliumhydroxyd gewonnenes Kupferoxyd wurde nach dem Abfiltrieren mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen und dann getrocknet. Das Präparat wurde dann im Muffelofen bei $400^\circ C$ 2 Stdn. lang belassen. Von der so hergestellten Katalysatorsubstanz wurden 2,00 g in den Reaktionsraum gebracht und dort im Hochvakuum ($\sim 10^{-3}$ mm) der eigentlichen Vorbehandlung unterworfen. Da das Reaktionsrohr aus Quarz bestand, konnte die Erhitzung auf Temperaturen bis zu $750^\circ C$ leicht in der Apparatur selbst vorgenommen werden, so daß die Katalysatoren zwischen ihrer Vorbehandlung und ihrer Verwendung nicht mit Luft oder anderen Gasen in Berührung gebracht werden mußten. Die Vorbehandlungsdauer betrug in allen Fällen 1 Std. Nach Erfahrungen, die bei Versuchen mit Ceroxyd, das als Katalysator für die Dehydrierung von Alkoholen gedient hatte, gewonnen worden waren, ist diese Zeit ausreichend zur Einstellung einer Oberflächenkonfiguration, die sich auch bei längerem Erhitzen nicht mehr ändert⁶. CuO gibt bei Erhitzen über $500^\circ C$ bereits merkliche Mengen Sauerstoff ab. Das gebildete Cu_2O wird aber bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff wieder zu CuO oxydiert⁷.

b) *Lanthanoxyd*. Das Lanthanoxyd wurde durch thermische Zersetzung von Lanthanoxalat bei $440^\circ C$ im Reaktionsraum unter ständigem Abpumpen der entstehenden Gase hergestellt. Die Einwaage betrug jeweils 1,52 g Lanthanoxalat, die Dauer der Erhitzung betrug 2 Stdn.

3. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung bestand aus einer Ringleitung, in der das als Reaktionsraum dienende Quarzrohr sowie ein Strömungsmesser, eine Ausfrierfalle und eine elektrische Kolbenpumpe nach W. Brennschede⁸ eingebaut waren. An diese Ringleitung angeschlossen waren ferner ein Quecksilbermanometer mit Spiegelskala, ein Moser-Manometer (abgekürztes Mc.Leod)

⁶ E. Marschall, Dissertation, Innsbruck (1946). Die hier mitgeteilten Versuche über den katalytischen N_2O -Zerfall wurden im Anschluß an die Dissertation von E. Marschall im Jahre 1946 durchgeführt.

⁷ Vgl. z. B. H. Grubitsch, Anorganisch-präparative Chemie, S. 257. Wien: Springer-Verlag. 1950. Die Extrapolation der Messungen von L. Wöhler und N. Jochum, Z. physik. Chem., Abt. A 167, 169 (1933), ergibt für $600^\circ C$ einen O_2 -Druck von 10^{-2} mm.

⁸ Z. physik. Chem., Abt. A 178, 74 (1936).

zur Messung kleiner Drucke, zwei Gasbüretten zur Aufbewahrung des N_2O sowie die Pumpleitungen zur Öl- bzw. Quecksilberdiffusionspumpe. Die Heizung des Reaktionsraumes erfolgte durch einen aufschiebbaren elektrischen Ofen, dessen Temperatur auf $\pm 1,5^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden konnte (siehe Abb. 1).

4. Durchführung der Versuche.

Es wurden zunächst Blindversuche ohne Katalysator ausgeführt. Diese zeigten, daß ein meßbarer Zerfall erst bei Temperaturen über 700°C eintrat, also erst in einem Temperaturbereich, der dem homogenen Zerfall des N_2O entspricht.

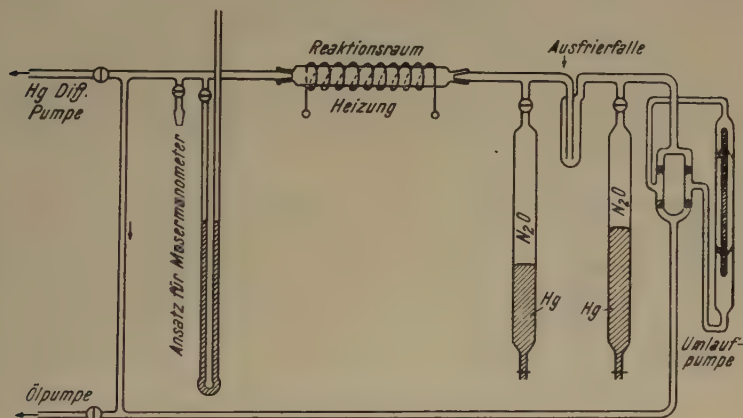


Abb. 1. Aufbau der Strömungsapparatur.

Nachdem die unter 2 beschriebene Vorbehandlung des Katalysators in der Apparatur durchgeführt war, wurden die eigentlichen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen, z. B. bei 300 , 370 , 410 und 450°C vorgenommen. Der Anfangsdruck betrug meist 50 Torr. Ein Beispiel einer solchen Meßserie ist in der Abb. 2 gegeben.

Nach Beendigung einer Meßserie wurde das Gasgemisch abgepumpt und der Katalysator 1 Std. lang der nächsthöheren Vorbehandlungstemperatur ausgesetzt und anschließend eine weitere Meßserie durchgeführt.

Die Streubreite der Messungen ist aus Abb. 2 zu ersehen. Die Reproduzierbarkeit erwies sich als durchaus befriedigend. Es war gleichgültig, ob die Werte bei steigender oder bei fallender Temperatur gewonnen wurden. Auch völlig neu hergestellte Katalysatoren zeigten keine nennenswerte Verschiedenheit (vgl. Abb. 3 und 4).

Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, wurden die Präparate bei Temperaturen zwischen 450 und 680°C vorbehandelt. Bei einer Vorerhitzung auf

750° C wurde die Reaktion in dem untersuchten Temperaturintervall so langsam, daß die Geschwindigkeit nicht mehr mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnte.

5. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Um ein konzentrationsunabhängiges Geschwindigkeitsmaß zu erhalten, war es notwendig, zuerst die Reaktionsordnung zu bestimmen. Der Reaktionsverlauf, der, ausgehend von einem bestimmten Anfangsdruck, gemessen wurde (vgl. Abb. 1), läßt sich in einem Intervall bis zu 50%igem Umsatz gut nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung auswerten. Auch bei der Variation des Anfangsdruckes von 50 auf

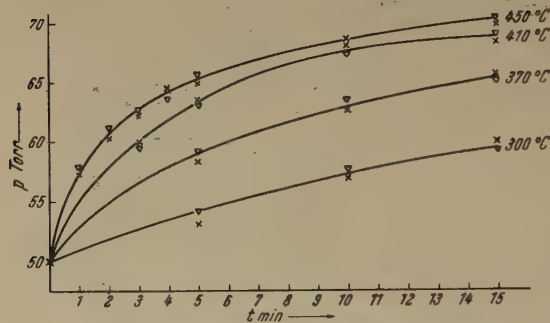


Abb. 2. Verlauf des N_2O -Zerfalls an CuO (Vorbehandlungstemperatur 450° C).

100 Torr erwiesen sich die nach der ersten Ordnung berechneten k -Werte als sehr gut konstant.

Die bei der Reaktion auftretende Sauerstoffhemmung^{9, 5} ist bei geringen Umsätzen zu vernachlässigen. Bei den höchsten Versuchstemperaturen (550° C) machte sich der Abfall der Geschwindigkeits-

konstanten allerdings schon in den ersten Minuten bemerkbar. In diesem Falle wurde nur der nach 1 Min. gemessene Umsatz für die Auswertung herangezogen.

6. Einfluß der Vorbehandlungstemperatur.

Bereits vorliegende Erfahrungen mit Oxyden¹⁰ und Chloriden^{11, 1} haben gezeigt, daß die Vorbehandlungstemperatur meist einen starken

⁹ Vgl. C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change*, 1.—4. Aufl. 1926 bis 1940. — G. M. Schwab, R. Staeger und H. H. v. Baumbach, *Z. physik. Chem., Abt. B* **21**, 65 (1933); **25**, 411, 418 (1934), sowie Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., S. 574, Syst.-Nr. 4.

¹⁰ E. Cremer, *Angew. Chem.* **51**, 834 (1938). — E. Cremer und S. Flügge, *Z. physik. Chem., Abt. B* **41**, 453 (1939). — M. Schilling, Diplomarbeit, Innsbruck (1944). — E. Marschall, loc. cit. Anm. 6. — E. Cremer und E. Kullich, *Radex-Rundschau* **4**, 176 (1950). — F. Conrad, Dissertation, Innsbruck (1951).

¹¹ E. Cremer, *Exper.*, loc. cit. Anm. 2. — E. Cremer und R. Baldt, *Mh. Chem.* **79**, 439 (1949); *Z. Naturforsch.* **4 a**, 338 (1949).

Einfluß auf die Aktivierungswärme heterogen katalysierter Reaktionen ausübt.

Dieser Effekt zeigte sich auch bei den hier untersuchten Katalysatoren. Beim Kupferoxyd fanden wir eine Änderung der Aktivierungswärme über mehr als 30 kcal, wobei die Aktivierungswärme linear mit der absoluten Vorbehandlungstemperatur anstieg. Es lassen sich somit beliebige Aktivierungswärmen zwischen 11 und 42 kcal je nach Wahl der Vorbehandlungstemperatur des Kupferoxyds realisieren. Beim Lanthanoxyd zeigt die Abhängigkeit der Aktivierungswärme von der

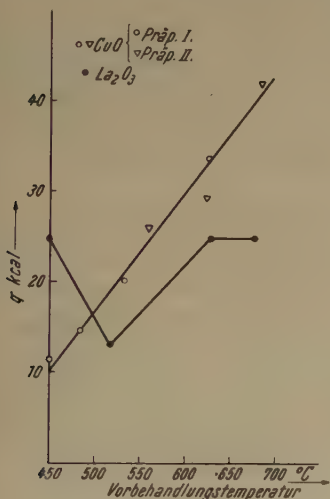


Abb. 3. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie q von der Vorbehandlungstemperatur.

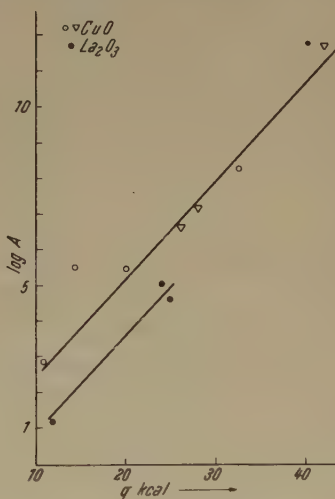


Abb. 4. $\log A$ als Funktion von q .

Vorbehandlungstemperatur keine so klare Gesetzmäßigkeit (vgl. Abb. 3). Abb. 4 (Auftragung von $\log A$ gegen q) bestätigt die durch Gl. (2) ausgedrückte Beziehung für beide Substanzen, mit $a = 3,2 \cdot 10^3$, bzw.

$$\frac{a}{2,3 R} = T_s = 710^\circ \text{K.}$$

7. Prüfung der Leitfähigkeit des Kupferoxyds.

Es wurde schließlich noch der Einfluß der Vorbehandlungstemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupferoxydkatalysators untersucht. Das in der oben beschriebenen Weise hergestellte Oxyd ($\sim 0,2$ g) wurde mit einer von Hand betriebenen Presse zu Pastillen geformt. Die Leitfähigkeit der Proben wurde in einer einfachen Wechselstrombrücke gemessen. Die Pastillen wurden hierbei auf die eine Elektrode (Kupferblech) aufgelegt. Die zweite Elektrode war ein gedrehter Cu-Zylinder von 60 g Gewicht, der mit seiner Grundfläche auf der Pastille auflag

und über diese hinausragte. Durch das Gewicht dieses Cu-Zylinders wurde ein ziemlich gut reproduzierbarer Kontakt erzielt. Die Ergebnisse der Messung sind aus der Abb. 5 zu ersehen. Es ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Vorbehandlungstemperatur

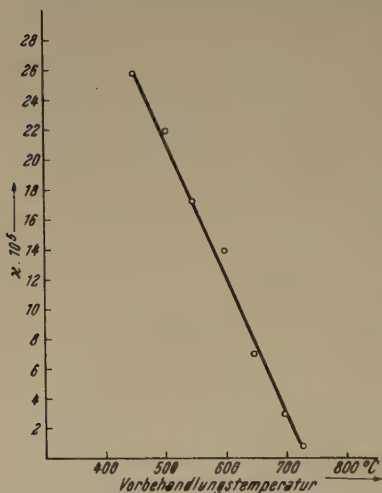


Abb. 5. Abhängigkeit der Leitfähigkeit des CuO von der Vorbehandlungstemperatur.

Arrheniusschen Gleichung ergab eine Bestätigung der Beziehung

$$\log A = q/a + \text{const.}$$

über 30 kcal Unterschied in den Aktivierungswärmen. Die Aktivierungswärmen zeigten sich von der Vorbehandlungstemperatur abhängig, beim Kupferoxyd stiegen sie über das ganze Intervall proportional mit der Vorbehandlungstemperatur an, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit des (in Pastillen gepreßten) Pulvers linear mit der Vorbehandlungstemperatur abfiel.

und somit (gemäß Abb. 4) auch eine lineare Abhängigkeit zwischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie. Ebenso wie bei C. Wagner³ ist die besser leitende Substanz auch der bessere Katalysator. Die hier mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen haben allerdings nur orientierenden Charakter. Sie wurden in Luft ausgeführt und nicht, wie bei Wagner, in der Atmosphäre der reagierenden Gase.

Zusammenfassung.

Es wurde die Spaltung von Stickoxydul an Kupferoxyd und Lanthanoxyd als Katalysator gemessen. Bei geringen Umsätzen war die Reaktion erster Ordnung. Die Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten nach der

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

II. Mitteilung: Über das Auftreten von Carbamidomethyläther-
brücken in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten.

Von

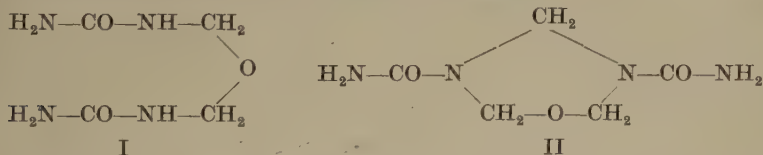
G. Zigeuner, W. Knierzinger und K. Voglar.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 25. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie A. Zinke¹ und später H. v. Euler² und K. Hultsch³ zeigten, verläuft die Resolhärtung in ihrer Primärstufe über die Ausbildung von Dibenzylätherketten. Ein weiteres Auftreten solcher Ätherbrücken wurde von G. Zigeuner und E. Ziegler^{4, 5} sowie R. Wegler⁶ bei Behandlung von Phenolalkoholen mit Säuren bzw. Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd im sauren Medium beobachtet.



Über analoge Vorgänge bei Weiterreaktion der bei alkalischer Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation primär auftretenden Methylohlharnstoffe liegen keine experimentellen Beweise vor. G. Walter⁷ nimmt zwar die

¹ Zusammenfassende Darstellung: A. Zinke und E. Ziegler, Wien. Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

² Z. B. Ark. Kem., Mineral Geol., Ser. B **14**, 30 (1941).

³ J. prakt. Chem., N. F. **158**, 275 (1941).

⁴ Mh. Chem. **79**, 100 (1948).

⁵ E. Ziegler, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).

⁶ Angew. Chem. **60**, 88 (1948).

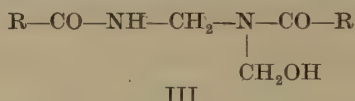
⁷ Trans. Faraday Soc. **32**, 377 (1936).

Bildung der Verbindungen I und II an; es gelang ihm jedoch nicht, seine Annahmen experimentell zu begründen.

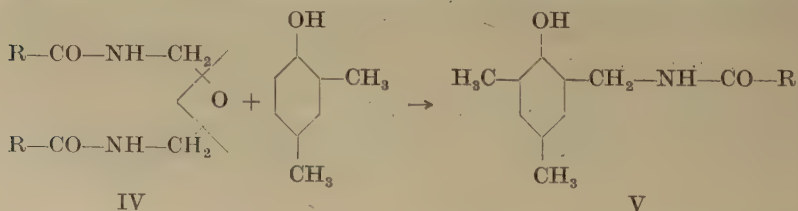
Nach unseren Feststellungen treten sowohl bei Kondensation des Harnstoffes mit Formaldehyd im alkalischen Medium, als auch bei Veränderung des Dimethylolharnstoffes in Alkalien bzw. Säuren Carbamidomethyläther auf, deren Existenz durch Spaltung der erhaltenen Kondensationsprodukte durch 2,4-Xylenol im sauren Medium zu den Oxybenzylcarbamiden XV und XVI erwiesen wurde.

Zur Erhärtung dieser Aussagen wurde eine Reihe von Modellversuchen unternommen, wobei zunächst das Verhalten des N-Methylolisovaleramides und dann die Reaktivität der Methylolverbindungen von N-monosubstituierten Harnstoffen näher studiert wurde.

Über die Chemie der Methylolsäureamide liegen bereits Arbeiten von A. Einhorn^{8, 9} vor, welcher den bei Reaktion verschiedener Methylolsäureamide mit Benzoylchlorid in Alkali anfallenden Produkten die Formel von Methylolmethylenverbindungen III zuordnete. Wir haben



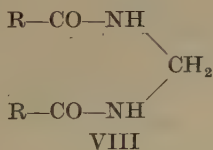
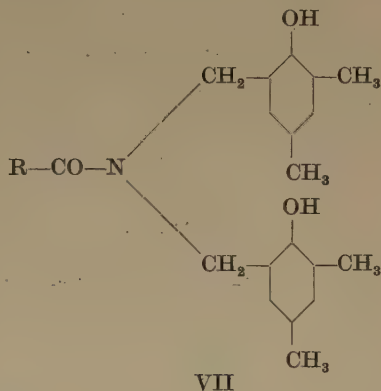
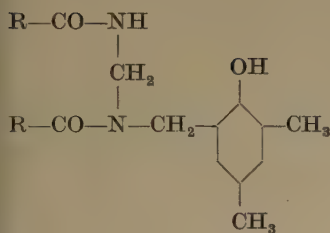
die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das N-Methylolisovaleramid untersucht und festgestellt, daß das hier entstehende Produkt durch 2,4-Dimethylphenol in 2 Mole Oxybenzylacylamid V gespalten wird, wodurch für das eben erwähnte Umwandlungsprodukt IV der Beweis der Ätherstruktur IV gegeben erscheint. Bei Vorhandensein der Methylol-



methylenverknüpfung III müßte entweder das Oxybenzylmethylenbisacylamid VI oder das Bis(oxybenzyl)-acylamid VII entstehen, deren Existenz nicht nachgewiesen werden konnte. Eine Spaltung der Methylolmethylenverbindung III in 2 Mole Oxybenzylacylamid V ist unwahrscheinlich, da die Methylenbrücken in Methylenbisacylamiden VIII sich gegenüber der Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium indifferent erweisen und aus diesem Grunde auch die Methylen-

⁸ Liebigs Ann. Chem. **343**, 207 (1905).

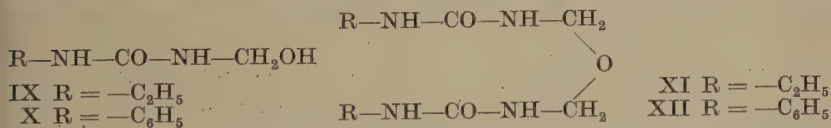
⁹ Liebigs Ann. Chem. **361**, 113 (1908).



brücke der Verbindung III bei Einwirkung von 2,4-Xylenol stabil sein müßte.

Nach diesen Ergebnissen kommt auch den übrigen, von *Einhorn*^{8, 9} beschriebenen Methylolmethylenkörpern der Säureamide die Ätherstruktur IV zu.

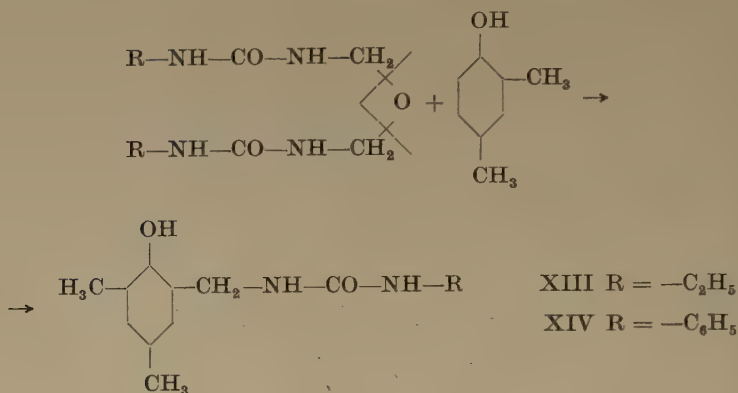
Wesentlich leichter als N-Methylolsäureamide werden die N-mono-substituierten Methylolharnstoffe IX und X in Carbamidomethyläther XI und XII umgewandelt. So ist bei Kondensation des Äthyl-



harnstoffes mit Formaldehyd bei Anwesenheit von Alkali¹⁰ lediglich die Ätherstufe XI faßbar, während die alkalische Umsetzung des Phenylharnstoffes mit Formaldehyd nur bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel zur Methylolverbindung X führt. Bei Kondensation im wäßrig-alkalischen Medium entsteht die entsprechende Ätherverbindung XII.

Die Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf die erwähnten Ätherverbindungen IX und X ergibt je 2 Mole Oxybenzylcarbamid XIII und XIV.

¹⁰ Die Einwirkung von Formaldehyd auf N-Mono-Äthylharnstoff wurde schon von *Einhorn*, Liebigs Ann. Chem. **361**, 113 (1908), studiert, welcher dem hier anfallenden Produkt die Methylolmethylenstruktur zuordnete.



Komplizierter verläuft die Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd im alkalischen Medium bzw. die Veränderung des Dimethylolharnstoffes bei Anwesenheit von Alkali. Hier entstehen je nach Bedingungen schwer lösliche Produkte, welchen nach *Einhorn*¹¹ Methylolmethylenstruktur zukommt. Eine Reihe späterer Autoren hat sich gleichfalls mit diesen Kondensaten beschäftigt.

Bei Einwirkung von 2,4-Xylenol auf die eben erwähnten Kondensationsprodukte in Ameisensäure entstehen als Spaltprodukte das Trisoxymethylcarbamid XVI sowie das Bisoxymethylcarbamid XV¹². Unseres Erachtens bilden sich beide Spaltkörper XV und XVI durch Krackung des Harnstoffkondensats XVII durch das Phenol nach dem auf S. 851 angegebenen Schema.

Zur Synthese des Kondensationsproduktes möchten wir vorläufig bemerken, daß dieses wahrscheinlich durch Eingriff von Methylolgruppen in bereits vorgebildete Carbamidomethyläther entsteht. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieses Problems sind im Gange¹³.

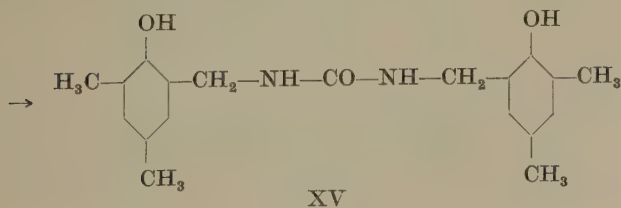
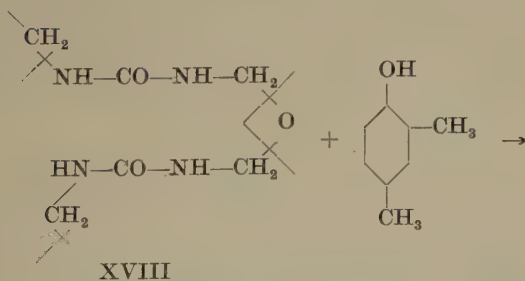
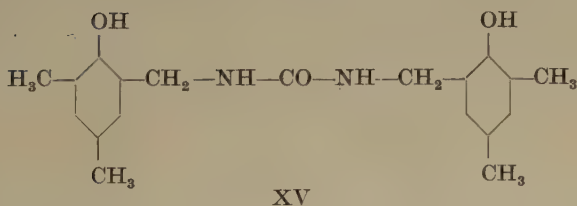
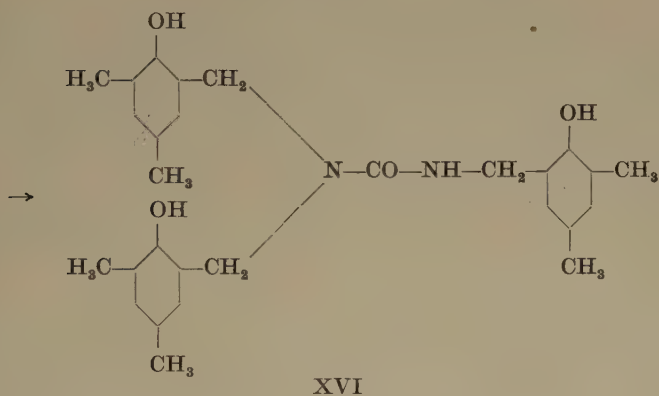
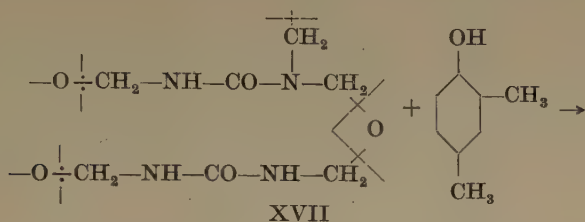
Die Spaltung von sauer gewonnenen Umwandlungsprodukten XVIII des Dimethylolharnstoffes durch 2,4-Xylenol ergibt viel Bisprodukt XV neben wenig Mono-oxymethylcarbamid XIX; hieraus kann geschlossen werden, daß auch in den Kondensaten XVIII Carbamidomethylätherbrücken vorhanden sind.

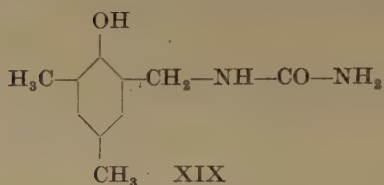
Zusammenfassend ist zu sagen: Bei Veränderung von N-Methylol-säureamiden im alkalischen Medium treten Acylamidomethyläther IV auf. Die Einwirkung von Alkali auf die Methylolverbindungen N-mono-

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2206 (1903).

¹² Irrtümlich wurde in der I. vorl. Mitteilung [Mh. Chem. **82**, 175 (1951)] die Ausbeute an Bisprodukt XVI mit 90% angegeben.

¹³ Zur Theorie der Bisacylamidomethyl- und Carbamidomethylätherbildung vgl. G. Zigeuner, IV. Mitt., Kunststoffe **41**, 221 (1951).





substituierter Harnstoffe (IX und X) führt zu Carbamidomethyläthern XI und XII, während die Umsetzung des Dimethylolharnstoffes im wäßrigen Alkali durch eine Sekundärreaktion von Methylolgruppen mit primär gebildeten Carbamidomethyläthern zu höher kondensierten Produkten XVII mit verzweigten Ketten führt. Ähnliche Körper XVII entstehen bei Kondensation von Harnstoff mit überschüssigem Formaldehyd im alkalischen Medium.

Die Einwirkung von verdünnten Säuren auf den Dimethylolharnstoff führt neben Ausbildung von Methylenbrücken zu einer solchen von Carbamidomethylätherbrücken.

Aus den Ergebnissen der Einwirkung von 2,4-Xylenol auf Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate lassen sich wertvolle Rückschlüsse auf den Bau derselben ziehen. Durch systematischen Ausbau der Xylenolspaltung sollen die Kenntnisse über diese Reaktion erweitert und somit grundlegend neue Wege zur Aufklärung des Verlaufes der Formaldehyd-carbamidkondensation erschlossen werden.

Experimenteller Teil.

1. *Bis-isovaleramido-dimethyläther IV.*

3 g Methylolisovaleramid wurden in 30 ccm 10%iger wäßr. Natronlauge und 1 ccm Benzoylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich ein kristalliner Niederschlag aus. Nach Kristallisation aus Benzol wurden farblose Nadeln erhalten, welche leicht in Alkohol und schwer in Äther löslich sind. Schmp. 107°.

$C_{12}H_{24}O_3N_2$. Ber. N 11,47. Gef. N 11,21.

2. a) *Spaltung des Äthers IV mit 2,4-Xylenol.*

0,3 g Ätherverbindung IV wurden mit 0,7 g 2,4-Dimethylphenol in 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure 20 Min. am Wasserbad erwärmt, hierauf neutralisiert und das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Der kristalline Rückstand wurde mehrfach aus wäßr. Alkohol bzw. Ligroin umkristallisiert. Schmp. 95 bis 96,5°.

b) Zur Identifizierung des erhaltenen Spaltproduktes V wurde Methylolisovaleramid und 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium kondensiert. Nach Aufarbeitung wie oben wurden farblose Plättchen mit einem Schmp. von 95 bis 96,5° erhalten. Der Mischschmp. mit dem nach 2 a erhaltenen Präparat zeigte keine Depression.

$C_{13}H_{17}O_3N$. Ber. N 5,95. Gef. N 5,76.

3. *Spaltung des Bisäthylcarbamidomethyläthers XI mit 2,4-Dimethylphenol.*

1 g Äther XI wurde mit 3 g 2,4-Dimethylphenol in 15 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° erhitzt, hierauf in Wasser gegossen und wasserdampfdestilliert. Dann wurde heiß filtriert und abgekühlt. Im Filtrat schied sich das Oxybenzylcarbamid XIII in farblosen Blättern (Schmp. 119,5°) aus, welche mehrmals aus Methylcyclohexan umkristallisiert wurden.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 12,86. Gef. N 13,10.

4. *N-Methylol-N'-phenylcarbamid X.*

10 g Phenylharnstoff, 1 g Natriumhydroxyd und 3,3 g Paraformaldehyd wurden in 100 ccm Methanol 3 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Hierauf wurde am Wasserbad auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingedunstet und der Rest des Methanols in der Kälte im Vak. der Wasserstrahlpumpe entfernt. Hierbei schied sich die Methylolverbindung X kristallin ab und wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser in Stäbchen mit einem Schmp. von 127° erhalten.

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. N 16,85. Gef. N 16,72.

5. *N-Phenyl-N'-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XIV.*

3,3 g Methylolphenylharnstoff X wurden in 20 ccm Ameisensäure gelöst und mit 2,9 g 2,4-Dimethylphenol 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Beim Eingießen des Reaktionsansatzes in Wasser schied sich das Oxybenzylcarbamid XIV in Nadeln ab und wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol in Kristallaggregaten mit einem Schmp. von 169° erhalten.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 10,36. Gef. N 10,66.

6. *Bisphenylcarbamidomethyläther XII.*

10 g Phenylharnstoff wurden mit 0,7 g Kaliumkarbonat in 12 ccm Formaldehyd am Wasserbad bis zur Lösung erwärmt, worauf sich alsbald noch in der Hitze die Ätherverbindung XII in feinen Kristallen abschied. Nach Filtrieren und mehrfachem Waschen mit Wasser wurde wiederholt aus Pyridin-Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln; Schmp. 182 bis 183° unter Schäumen.

$C_{16}H_{18}O_3N_4$. Ber. N 17,83. Gef. N 18,13.

7. *Spaltung des Bisphenylcarbamidomethyläthers XII mit 2,4-Dimethylphenol.*

0,7 g Ätherverbindung XII wurden mit 0,9 g 2,4-Dimethylphenol in 20 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf in Wasser gegossen und nach 4 Stdn. der kristallin erstarrte Reaktionsansatz abfiltriert. Rohausbeute an Oxybenzylcarbamid XIV: 90%. Aus Benzol Kristallaggregate mit einem Schmp. von 169°. Mischschmp. mit dem nach 5 dargestellten Oxybenzylcarbamid XIV: 169°.

8. *N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid XV.*

2 g Dimethylolharnstoff wurden mit 6 g 2,4-Dimethylphenol und 10 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf wasserdampfdestilliert, bis das Kolbenvolumen 500 ccm betrug und vom kristallin erstarrten Rück-

stand in der Hitze abfiltriert. Nach Anreiben aus Benzol wurde das Bisoxymethylcarbamid XV mehrfach aus wenig Benzol umkristallisiert. Stäbchen, Schmp. 169°.

Die Verbindung XV kristallisiert hie und da aus Benzol in feinen Plättchen, welche Kristallbenzol enthalten. Beim Tauchen bei 120° sintert dieser Körper spontan zu einer fast durchsichtigen Masse zusammen, welche nach ungefähr 1 Min. wieder vollständig kristallin erstarrt und dann scharf bei 169° schmilzt.

$C_{19}H_{24}O_3N_2$. Ber. N 8,52. Gef. N 8,49.

Mol.-Gew. Ber. 328,4. Gef. 326,0.

(Bestimmung nach *Fromm* und *Friedrich*, Lösungsmittel: Naphthalin.)

9. Harnstoffkondensat XVII.

10 g Harnstoff wurden mit 50 ccm Formaldehyd und 0,8 g Bariumhydroxyd 48 Stdn. stehen gelassen, hierauf der kristalline Niederschlag filtriert und mit Wasser alkalifrei gewaschen. Schmp. 256° u. Zers. und Methylaminabsplaltung. Die Verbindung XVII ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, leichter löslich in Ameisensäure. Bis jetzt wurden weder Analysen noch Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt, da es noch nicht gelungen ist, einwandfreie Methoden zur Reinigung der Substanz zu finden.

10. Spaltung des Kondensats XVII mit 2,4-Dimethylphenol.

2 g der Verbindung XVII wurden in 30 ccm Ameisensäure und 7 g 2,4-Dimethylphenol 3 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei sich nach 15 Min. die Trisoxymethylverbindung XVI in feinen Kristallen abschied. Nach 3 Stdn. wurde abgekühlt, die Verbindung XVI abfiltriert, mit Ameisensäure gewaschen und getrocknet. Die Ausbeuten schwankten bei verschiedenen Ansätzen von 1,8 bis 2 g. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln mit einem Schmp. von 173,5° erhalten.

$C_{28}H_{34}O_4N_2$. Ber. C 72,70, H 7,41, N 6,06.

Gef. C 72,88, H 7,50, N 6,30.

Mol.-Gew. Ber. 462,6. Gef. 460.

(Methode nach *Fromm* und *Friedrich*, Lösungsmittel: Naphthalin.)

Das Filtrat nach der Verbindung XVI wurde mit Wasser versetzt, hierauf wasserdampfdestilliert, bis das Kolbenvolumen 500 bis 600 ccm betrug. Hierauf wurde heiß filtriert und der in der Hitze kristallin erstarrte Niederschlag (Bisprodukt XV) mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeuten bei verschiedenen Ansätzen 3,6 bis 3,8 g. Nach Anreiben mit Benzol wurde mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Balken, Schmp. 169°. Mischschmp. mit dem nach 8 dargestellten Bisoxymethylcarbamid XV: 169°.

Im Filtrat nach der Verbindung XV wurde noch 0,05 bis 0,1 g Monooxymethylcarbamid XIX isoliert.

11. Veränderung des Dimethylolharnstoffes mit Säuren.

4,2 g Dimethylolharnstoff wurden in 40 ccm Wasser gelöst, mit 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und stehen gelassen. Nach 2 Stdn. schied sich eine amorphe Fällung (XVIII) aus. Nach 24 Stdn. wurde filtriert und mit Wasser säurefrei gewaschen: Ausbeute 1 g, Schmp. 228° unter Schäumen

und Methylaminabspaltung. Nach längerem Stehen schieden sich aus dem Filtrat weitere 0,7 g des amorphen Kondensationsproduktes XVIII ab. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurden derzeit aus denselben wie unter 9 angegebenen Gründen noch nicht durchgeführt.

12. Spaltung des Kondensats XVIII mit 2,4-Dimethylphenol.

1 g Produkt XVIII wurde mit 3,5 g 2,4-Dimethylphenol in 20 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf in Wasser gegossen und wasserdampfdestilliert. Der Rückstand (2,2 g) erwies sich als Bisprodukt XV. Durch Einengen des Filtrats nach der Verbindung XV wurden noch 0,3 g Monoprodukt XIX mit einem Schmp. von 192° (starke Blasenentwicklung) isoliert. Der Mischschmp. mit einem nach *H. v. Euler* und *H. Nyström*¹⁴ dargestellten Präparat zeigte keine Depression.

¹⁴ Chem. Zbl. 1942 I, 424.

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

Von

E. Waldmann und V. Prey.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 21. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Über den Zerfall von Zuckern unter der Einwirkung von Alkalien wurde schon in einer großen Anzahl von Arbeiten berichtet¹. Dabei spielt das Methylglyoxal als Zwischenprodukt bei der Milchsäurebildung, welche als eine der letzten Stufen des alkalischen Abbaues auftritt, eine große Rolle. Es war daher das Ziel der meisten Arbeiten, das äußerst reaktionsfähige Methylglyoxal abzufangen und eindeutig nachzuweisen.

Dies wurde auf verschiedenen Wegen versucht, teils durch Abdestillieren der Reaktionsprodukte, teils durch Zugabe von Benzhydrazid² oder Phenylhydrazin³ zum Reaktionsgemisch und Bestimmung des Methylglyoxals als Osazon.

¹ A. Emmerling und G. Loges, Ber. dtsh. chem. Ges. **6**, 23 (1873); **16**, 837 (1883). — G. Pinkus, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 31 (1898). — C. Neuberg und B. Rewald, Biochem. Z. **71**, 145 (1915). — C. Neuberg und W. Örtel, Biochem. Z. **55**, 496 (1913). — W. D. Dakin und H. W. Dudley, J. biol. Chemistry **15**, 135 (1913). — I. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **357**, 214 (1907); **376**, 1 (1910); **403**, 204 (1914). — F. Fischler und Mitarbeiter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **157**, 1 (1926); **165**, 53 (1927); **175**, 237 (1928); **177**, 264 (1928). — K. Bernhauer und Mitarbeiter, Biochem. Z. **212**, 443, 452 (1929). — C. Enders und Mitarbeiter, Biochem. Z. **312**, 349 (1942); **313**, 265 (1942); Naturwiss. **29**, 46 (1941); **31**, 92 (1943); **32**, 82 (1944). — R. Nodzu und Mitarbeiter, Bull. chem. Soc. Japan **10**, 122, 467 (1935); **15**, 209 (1940); Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A **20**, 197 (1937). — R. Goto, Bull. chem. Soc. Japan **15**, 103 (1940). — Z. Dische und S. S. Robbins, Biochem. Z. **274**, 42 (1934). — W. L. Evans und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **47**, 3085, 3098, 3102 (1925); **48**, 2665 (1926); **52**, 3680 (1930); **53**, 4384 (1931). — F. Wessely, M. Pantlitschko und J. Wratil, Wien. klin. Wschr. **60**, 25 (1949).

² G. Pinkus, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 31 (1898).

³ C. Neuberg und Mitarbeiter, siehe unter Anm. 1. — W. L. Evans und Mitarbeiter, siehe unter Anm. 1.

Verschiedentlich wurde darauf hingewiesen, daß die Bildung von Methylglyoxalosazon kein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein von Methylglyoxal beim alkalischen Abbau des Zuckers ist, da auch Acetol, Glycerinaldehyd und Dioxyaceton Methylglyoxalosazon geben⁴.

Durch die Arbeiten von *H. A. Spoehr* und *H. H. Strain*⁵ wurde dann mit der Auffindung des m-Nitrobenzhydrazids als besonders geeignetes Fällungsmittel für Methylglyoxal die Möglichkeit gegeben, dieses exakt zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, festzustellen, ob sich beim alkalischen Glucoseabbau Methylglyoxal oder Acetol in analytisch faßbaren Mengen bildet. Der Nachweis und die quantitative Erfassung des Methylglyoxals erfolgte mit m-Nitrobenzhydrazid, Acetol wurde mit Hilfe der quantitativen Methode nach *F. Fischler* und *R. Boettner*⁶ und der Reaktion nach *Baudisch*⁷ bestimmt.

Zuerst wurde die Arbeit von *W. L. Evans* und Mitarbeiter¹ überprüft; dabei wurde, wie angegeben, Glucose jeweils in n/2, n/1 und 2 n wäßriger KOH-Lösung unter Zusatz von Phenylhydrazin in Alkohol bei 25° in einem Thermostaten 48 Stdn. stehen gelassen und nachher das gebildete Methylglyoxalosazon abfiltriert und identifiziert (Schmp. und Mischschmp.), die Ausbeuten durch die Auswaage des Methylglyoxalosazons bestimmt. Dabei konnten im wesentlichen die Angaben von *Evans* bestätigt werden. Als Maximum an Methylglyoxalosazon ergab sich bei n/1 KOH und 25° zirka 16% der theor. Menge (bez. auf einges. Glucose) (Tabelle 1).

Dieselben Versuche, bei 36° wiederholt, ergaben bei Anwendung von n/1 KOH-Lösung 23,2% Methylglyoxalosazon als Maximum (Tabelle 2). *Evans* gibt als Maximum die Ausbeuten bei 25° an, während er weitere Versuche nur noch bei 50° durchgeführt hat, wobei er wesentlich schlechtere Ausbeuten erhielt.

Setzt man unter genau denselben Versuchsbedingungen an Stelle von Glucose Methylglyoxal ein, so kann man je nach der Reihenfolge des Zusammengebens der Komponenten entweder theor. oder gar keine Ausbeuten an Methylglyoxal erhalten. Wird eine wäßrige Methylglyoxal-Lösung mit der alkohol. Phenylhydrazinlösung versetzt und dann n/2, n/1 bzw. 2 n wäßrige KOH-Lösung zugegeben, so wurde die theor. Menge Methylglyoxalosazon erhalten; im umgekehrten Falle, also durch Ver-

⁴ *G. Pinkus*, siehe unter Anm. 2. — *H. A. Spoehr* und *H. H. Strain*, *J. biol. Chemistry* **89**, 503 (1930). — *C. L. Bessier* und *W. L. Evans*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1384 (1938). — *W. L. Evans* und Mitarbeiter, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 486 (1928); **48**, 2703 (1926).

⁵ Siehe unter Anm. 4.

⁶ *Z. analyt. Chem.* **74**, 28 (1928); siehe auch unter Anm. 5.

⁷ *Biochem. Z.* **89**, 279 (1918).

mischen von Methylglyoxallösung mit $n/2$, $n/1$ oder $2n$ KOH-Lösung und nachheriger Zugabe von alkohol. Phenylhydrazinlösung wurde auch nicht eine Spur Osazon erhalten, weil das Methylglyoxal schon vor dem Zusatz des Phenylhydrazins von der Lauge völlig umgeformt worden war.

Wenn man eine Zuckerlösung in Anwesenheit von Phenylhydrazin abbaut, so besteht die Befürchtung, daß dadurch dieser Abbau zum Teil in anderer Richtung erfolgt und qualitative und quantitative Verschiebungen bei den Spaltstücken eintreten. So kann z. B. die Glucose schon vor ihrer Spaltung wenigstens teilweise mit dem Phenylhydrazin reagieren und diese Kondensationsprodukte müssen nicht unbedingt bei ihrem Abbau zu den gleichen Stoffen führen wie jener Glucoseanteil, bei dem die erst daraus gebildeten Spaltstücke mit dem Phenylhydrazin reagieren.

Um nun den Chemismus beim Zuckerabbau nicht zu verfälschen, haben wir wäßrige Kalilauge (vorläufig $n/1$ KOH) in einem Extraktor auf Glucose einwirken lassen und dieses Reaktionsgemisch ständig mit Äther extrahiert, wobei sich automatisch eine Temperatur von 36° einstellte.

Vorläufig lag uns daran, festzustellen, ob unter den angegebenen Bedingungen im Schoß des Reaktionsgemisches selbst Methylglyoxal und Acetol — (beide sind ätherlöslich) — entstehen.

Das Reaktionsgemisch war im Extraktionsgefäß eines Heißperforators eingesetzt (siehe exper. Teil). Zur Fixierung des extrahierten Methylglyoxals war im Siedekolben *m*-Nitrobenzhydrazid unter Zuhilfenahme von etwas Alkohol in Äther gelöst, eingebracht worden. In einem Vorversuch wurde eine wäßrige Methylglyoxallösung (0,063 g in 100 ccm H_2O) 8 Stdn. mit Äther in derselben Weise bei 36° perforiert, wobei 95% des Methylglyoxals im Ätherextrakt als *m*-Nitrobenzosazon nachgewiesen werden konnte. Wurden alkalische Glucoselösungen in derselben Weise mit Äther bei 36° perforiert, so konnte in keinem Falle auch nur eine Spur von Methylglyoxal nachgewiesen werden. Wurden unter denselben Bedingungen 0,063 g Methylglyoxal in 100 ccm H_2O gelöst, innerhalb von 5 Stdn. (also in 1 Min. 0,21 mg) zu 50 ccm H_2O , bzw. $n/1$ KOH-Lösung oder 2 g Glucose in 50 ccm $n/1$ KOH-Lösung, die sich jeweils im Extraktionsgefäß befanden, zugetropt, so konnte in jedem Falle Methylglyoxal im Extrakt einwandfrei nachgewiesen werden.

Es ist daher als sicher anzunehmen, daß beim alkalischen Glucoseabbau unter den gewählten Bedingungen kein Methylglyoxal entsteht oder nur intermediär in kurzlebigster Form.

Parallelversuche wurden ohne Vorlage von *m*-Nitrobenzhydrazid durchgeführt und im Ätherextrakt das Acetol nach *R. Nodzu*¹ jodometrisch quantitativ bestimmt; außerdem wurde eine *Baudisch*-Reaktion auf Acetol durchgeführt. Es konnte auch bei diesen Versuchen nicht eine Spur Acetol gefunden werden, auch eine *Fehlingsche* Reaktion war

negativ und eine polarographische Untersuchung zeigte völlige Leere des Ätherextraktes. Im Gegensatz dazu wurden bei Destillationsversuchen (100°) viel schwächer alkalischer Glucoselösungen ($m/50$ Na_2CO_3 , $m/25$ Na_2CO_3 , $m/50$ KOH) unter Volumskonstanz von mehreren Autoren im Destillate das Auftreten jodoformbildender Substanzen festgestellt⁸.

Läßt man wieder unter denselben Bedingungen wie beim Methylglyoxal 0,204 g Acetol in 100 ccm H_2O innerhalb 5 Stdn. (0,68 mg in der Min.) jeweils zu H_2O bzw. $n/1$ KOH -Lösung oder Glucose in $n/1$ KOH -Lösung zutropfen, so konnte das Acetol in allen Fällen zu einem Teil wiedergefunden werden (Tabelle 3).

Es ist daher ebenso wie im Falle des Methylglyoxals anzunehmen, daß beim alkalischen Glucoseabbau unter den gewählten Bedingungen kein Acetol entsteht oder nur intermediär in kurzlebigster Form.

Versuche zum Studium des alkalischen Abbaues verschiedener Zucker bei gleichzeitiger Extraktion der gebildeten Spaltstücke unter verschiedenen Reaktionsbedingungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Es wurden jeweils 2 g Glucose in 25 ccm Lauge gelöst, 5 ccm Phenylhydrazin in 17,5 ccm Alkohol zugefügt und in einem verschlossenen Gefäß im Thermostaten 48 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde abfiltriert, das Osazon mit verd. Alkohol gewaschen und gewogen. Nach Bestimmung des Schmp. wurde noch einmal aus verd. Alkohol umkristallisiert*.

Zu je 1,25 g Methylglyoxal wurden 5 ccm Phenylhydrazin in 17,5 ccm Alkohol zugegeben, $1/4$ Std. stehen gelassen und dann jeweils 25 ccm Lauge zugegeben, so daß eine Normalität der Lösung von $n/2$, $n/1$ oder $2n$ gegeben war. Das

Tabelle 1.
Versuche bei 25°C .

Nr.	Konz. KOH	Auswaage Osazon in g (%)	% der Literatur ⁹	Schmp.* $^{\circ}\text{C}$
1	$n/2$	0,4 (7,1)	9,5	143,5
2	$n/1$	0,9 (16,7)	16,0	142,0
3	$2n$	0,4 (7,1)	8,5	143,0

entstandene Osazon zeigte in allen drei Fällen einen Schmp. von 141° , die Ausbeute war theoretisch.

Tabelle 2.
Versuche bei 36°C .

Nr.	Konz. KOH	Auswaage Osazon in g (%)	% der Literatur	Schmp.* $^{\circ}\text{C}$
1	$n/2$	1,2 (21,4)	—	142,0
2	$n/1$	1,3 (23,2)	—	142,0
3	$2n$	1,0 (17,8)	—	140,0

Zu je 1,25 g Methylglyoxal wurden zuerst jeweils 25 ccm $n/2$, $n/1$ und $2n$ KOH zugefügt, $1/4$ Std. stehen gelassen und anschließend 5 ccm Phenylhydrazin in 17,5 ccm Alkohol zugesetzt. Es entstand in keinem Falle ein Osazon.

⁸ F. Fischler und Mitarbeiter; R. Nodzu und Mitarbeiter; F. Wessely und Mitarbeiter, siehe unter Anm. 1.

⁹ W. L. Evans und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 48, 2665 (1926).

Extraktionsversuche.

Verwendet wurde ein Heißperforator mit einem Fassungsraum des Extraktionsgefäßes von zirka 200 cem. In dieses wurden jeweils 50 cem Wasser bzw. 50 cem n/1 wäßr. KOH-Lösung oder 2 g Glucose in 50 cem n/1 wäßr. KOH-Lösung gefüllt und mit Äther 8 Stdn. bei 36° perforiert. In manchen Fällen wurde Methylglyoxal bzw. Acetol zugetropft und nach 8 Stdn. der Äther auf seinen Gehalt an Methylglyoxal bzw. Acetol quantitativ analysiert.

Methylglyoxal mit Hilfe von 1 g m-Nitrobenzhydrazid, das im Äther mit Hilfe von etwas Alkohol gelöst war. Der ätherische Extrakt wurde eingedampft, mit H₂O versetzt und der Rückstand durch einen gewogenen Sintertiegel filtriert, mit 10%iger Essigsäure und H₂O heiß gewaschen und das gebildete m-Nitrobenzosazon des Methylglyoxals gewogen.

Acetol wurde maßanalytisch als Jodoform bestimmt.

Tabelle 3.

Nr.	Im Reaktions- gefäß	Zugetropft	Zeit (Stdn.)	% Methyl- glyoxal	% Acetol* (in H ₂ O)	Feh- ling	Bau- disch	Jodo- formk.
1	4 g Glucose in 100 cem n/1 KOH	—	—	0	0	0	0	0
2	wie oben	—	—	0	0	0	0	0
3	wie oben	—	—	0	0	0	0	0
4	wie oben	—	—	0	0	0	0	0
5	wie oben	—	—	0	0	0	0	0
6	50 cem H ₂ O	0,204 g Acetol in 100 cem H ₂ O	5	0	32 (60)	+	+	+
7	50 cem n/1 KOH	wie oben	5	0	37 (43)	+	+	+
8	wie oben	wie oben	5	0	30 (40)	+	+	+
9	2 g Glucose in 50 cem n/1 KOH	wie oben	5	0	29,2	+	+	+
10	wie oben	wie oben	5	0	25	+	+	+
11	50 cem H ₂ O	0,063 g Methyl- glyoxal in 100 cem H ₂ O	5	95	0	0	0	0
12	50 cem n/1 KOH	wie oben	5	6,6	0	0	0	+
13	wie oben	wie oben	5	6,6	0	0	0	+
14	2 g Glucose in 50 cem n/1 KOH	wie oben	5	3,9	0	0	0	+
15	wie oben	wie oben	5	3,9	0	0	0	+

* Das Acetol, das im Wasser bestimmt worden war, ist jene Menge, die auch nach 8stündiger Perforation mit Äther im Extraktionsgefäß zurückblieb.

Zur Kenntnis des Dioxyacetons.

Von

E. Waldmann und V. Prey.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 21. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Dioxyaceton wird so gut wie ausschließlich auf biochemischem Wege durch Vergärung von Glycerin mittels verschiedener Mikroorganismen hergestellt¹, da eine einfache und ergiebige präparative Methode zu seiner Herstellung bisher nicht bekannt ist.

Wohl ist die Darstellung von Dioxyaceton durch Oxydation von Glycerin mehrfach beschrieben worden, die Ausbeute ist aber gering und die Isolierung aus dem Reaktionsgemisch umständlich². *Piloty*³ hat Dioxyaceton aus Dioxyacetonoxim, das er selbst auf umständliche Weise mit mäßiger Ausbeute herstellte, durch Einwirkung von Brom und Soda gebildet.

Die außerordentliche Empfindlichkeit des Dioxyacetons gegen saure und alkalische Mittel, durch die es entweder verharzt oder zu Methylglyoxal umgeformt wird, bedingt auch, daß der Versuch, Dioxyaceton aus seinen Estern oder Äthern in Freiheit zu setzen, eine ungemein verlustreiche Operation vorstellt. So haben *H. O. L. Fischer* und Mitarbeiter⁴ beim Verseifen des Dioxyacetonmonoacetats mit Bariumkarbonat das Dioxyaceton nur in schlechter Ausbeute erhalten. *Macovsky*⁵ hat bei der Oxydation des α, α' -Dimethyläthers des Glycerins mit Chromschwefelsäure nur Methylglyoxal festgestellt.

Wir haben in einer Reihe von Versuchen die Umsetzung des symm. Dichloracetons mit verschiedenen Mitteln, die allenfalls zu Dioxyaceton

¹ *G. Bertrand*, C. r. Acad. Sci. Paris **126**, 842, 984 (1898) u. a.

² *E. Fischer* und *J. Tafel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 3385 (1887). — *A. Wohl* und *C. Neuberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3098 (1900).

³ *O. Piloty*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 3164 (1897).

⁴ *H. O. L. Fischer* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1732 (1930).

⁵ *E. Macovsky*, Bull. Soc. chim. France (3) **51**, 1306 (1932).

hätten führen können, abgetastet. So wurde Dichloraceton in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung mit neutralen bis schwach basischen Stoffen, wie Bleioxyd, Bleihydroxyd, Calciumkarbonat, Bleikarbonat, Mangankarbonat, Kupferoxydul, einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es trat zwar in wechselndem Umfang Reaktion ein unter Bildung von Metallchlorid, gleichzeitig bildeten sich auch braune, zum Teil wasserunlösliche Stoffe aus offenbar zwischendurch gebildetem Dioxyaceton, und zwar um so mehr, je basischer der Reaktionspartner des Dichloracetons war; andere Stoffe, wie prim. Natriumphosphat, Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd oder Bleinitrat, erteilten der Lösung im Verlauf der Umsetzung mit dem Dichloraceton durch Hydrolyse saure Reaktion. Die Folge war, daß sich, soweit die Umsetzung eingetreten war, erhebliche Mengen von Methylglyoxal gebildet hatten, die mit m-Nitrobenzhydrazid nachgewiesen werden konnten. Nennenswerte Mengen von Dioxyaceton konnten in keinem Falle einwandfrei erfaßt werden.

Ein wenig besser verläuft die Umsetzung des Dichloracetons mit einer wäßrigen Lösung von Natriumformiat, wobei neben reichlichen Mengen von braunem Kondensationsprodukt aus dem intermediär entstandenen Dioxyacetonformiat durch Hydrolyse freies Dioxyaceton entstand.

Im weiteren Verlauf haben wir auch die Herstellung einiger Äther und Ester des Dioxyacetons studiert, in der Absicht, durch eine milde Hydrolyse in guter Ausbeute zu Dioxyaceton zu gelangen.

K. Hayns und W. Stein⁶ haben fein gepulvertes α, α' -Dibenzoylglycerin mit Chromsäure in Eisessiglösung zum 1,3-Dibenzoyldioxyaceton oxydiert, wobei sich dieses Präparat mit einem von P. van Romburgh⁷ aus α, α' -Dichloraceton und Kaliumbenzoat hergestellten als identisch erwies. Dioxyaceton wurde aber aus seinem Benzoat nicht isoliert. Übrigens gelang es uns bei der Herstellung des α, α' -Dibenzoylglycerins nach den Angaben von Grün sowie von Lipp und Miller⁸ nicht, wie Hayns und Stein zu einem festen Produkt zu gelangen; wir erhielten stets im Einklang mit den Angaben der vorhin genannten älteren Autoren ein öliges Reaktionsprodukt; die von uns dargestellten festen Ester erwiesen sich immer als Tribenzoat.

Mit wesentlich besserem Erfolg gelang uns die Darstellung des Diacetyldioxyacetons, und zwar durch ganz kurzes (ungefähr 7 Min. langes) Kochen eines Gemisches von symm. Dichloraceton mit wasserfreiem Natriumacetat, Eisessig und Essigsäureanhydrid, wobei kleine Zusätze von Kupferacetat die Umsetzung etwas beschleunigten. Neben

⁶ Liebigs Ann. Chem. 558, 201 (1947).

⁷ Chem. Zbl. 1924 I, 159.

⁸ A. Grün, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3698 (1912); A. Lipp und P. Miller, J. prakt. Chem., NF. 88, 372 (1913).

nicht unerheblichen Mengen von braunen Schmieren konnten schließlich 47% d. Th. an Dioxyacetondiacetat erhalten werden. Sie erwiesen sich als identisch mit der von *H. O. L. Fischer* und *Feldmann*⁹ aus Dioxyaceton und Essigsäureanhydrid erhaltenen Verbindung. Dieses Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als *K. Hess* und *H. Fink*¹⁰ unter ähnlichen Bedingungen, jedoch ohne Kupferacetat und einem kleineren Natriumacetatüberschuß bei 20 Min. langem Kochen des Gemisches im wesentlichen nur ein Chloratom umsetzen konnten.

Versuche, das Diacetyldioxyaceton aus α, α' -Diacetylglycerin durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig unter den von *Hayns* und *Stein*⁶ angegebenen Bedingungen zu erhalten, ergaben ein öliges Diacetat, das zwar auch *Fehlingsche* Lösung reduzierte, aber nicht zum Kristallisieren zu bringen war, — ein Zeichen der Uneinheitlichkeit des angewandten Diacetylglycerins.

Versuche, die Ester des Dioxyacetons schonend zu Dioxyaceton aufzuspalten, verliefen negativ: Entweder trat, wenn im schwach alkalischen Bereich gearbeitet wurde, vorzugsweise starke Selbstkondensation des Dioxyacetons unter Bildung von braunen höhermolekularen Stoffen ein, im sauren Bereich entstand dagegen überwiegend Methylglyoxal. Selbst längeres Erhitzen einer wäßrigen Lösung von Dioxyacetondiacetat im Quarzkölbchen ohne jeden Zusatz führte zu Methylglyoxal; im gewöhnlichen Glasgefäß trat außerdem noch stärkere Verfärbung der Lösung ein.

Von den Äthern des Dioxyacetons wurde zuerst der 1,3-Ditrityläther des Dioxyacetons untersucht. Er wurde durch Oxydation des Ditritylglycerins, das nach *Helferich*, *Speidel* und *Toeldte*¹¹ hergestellt worden war, durch Oxydation nach *Hayns* und *Stein*⁶ gebildet. Diese letztgenannten Autoren stellten fest, daß die Verbindung nach dem Hydrolysieren in heißer verd. Schwefelsäure *Fehlingsche* Lösung reduziert. Wir konnten dagegen beobachten, daß das nach dem Kochen mit verd. Schwefelsäure erhaltene Produkt eine kräftige Jodoformreaktion gibt, was auf die Bildung von Methylglyoxal hinweist. Auch bei der hydrierenden Spaltung des Ditrityläthers, die bei 50° und mäßigem Wasserstoffüberdruck mit einem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator langsam während 26 Stdn. eintrat, wurde praktisch nur Methylglyoxal neben Triphenylmethan nachgewiesen.

Der α, α' -Dibenzyläther des Dioxyacetons wurde aus α, α' -Glycerindibenzyläther, nach *S. Danilow*¹² durch Oxydation mit Chromsäure nach *Hayns* und *Stein*⁶ gebildet. Die hydrierende Spaltung dieser Verbindung

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 854 (1929).

¹⁰ Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 2004 (1916).

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 769 (1923).

¹² Rev. gén. Matières plast. **10**, 364 (1934).

gelang wesentlich rascher als die des Trityläthers und führte bei der Aufarbeitung schließlich zu einem Sirup, der *Fehlingsche* Lösung noch in der Kälte kräftig reduziert.

Schienen sohin die Aussichten, Dioxyaceton auf einem einfachen präparativen Wege in guter Ausbeute herzustellen, sehr gering zu sein, so führte uns schließlich die Beobachtung, daß auch symm. Dichloraceton kräftig *Fehlingsche* Lösung reduziert, ans Ziel. Offenbar mußte sich das Dichloraceton sehr rasch mit der Lauge der *Fehlingschen* Lösung zu Dioxyaceton umsetzen und dieses trotz der starken Lauge einige, wenn auch nur kurze Zeit existent sein, um reduzierende Wirkung ausüben zu können.

Wir verfahren nun so, daß wir eine wäßrig-alkoholische Lösung von Dichloraceton mit überschüssiger Natronlauge unter Rühren und starker Kühlung versetzten und schon nach einigen Minuten die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure neutralisierten. Die neutrale Lösung wurde im Vakuum eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol hinterließ nach dem Verdampfen einen kaum gefärbten Sirup, dessen Gehaltsbestimmung eine Ausbeute von 76% d. Th. an Dioxyaceton bezogen auf eingesetztes Dichloraceton ergaben. Die Benzoylierung einer Probe des rohen Dioxyacetons nach *H. O. L. Fischer*¹³ lieferte das bereits bekannte Dibenzoat des Dioxyacetons. Eine Prüfung auf Glycerinaldehyd nach *Wohl* und *Neuberg*² mit Phloroglucin verlief negativ. Das über die Bisulfitverbindung gereinigte Dioxyaceton erstarrte bei der Vakuumdestillation in der Vorlage zu den bekannten eisblumenartigen Kristallen¹³. Versuche, das rohe Dioxyaceton unter Umgehung der Bisulfitverbindung zu reinigen, sind im Gange.

Experimenteller Teil.

1. *Diacetyldioxyaceton durch Umsatz von symm. Dichloraceton mit Na-Acetat.* In einem 250-cem-Schliffkolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter wurden 44 g wasserfr. Na-Acetat, 0,4 g Cu-Acetat, 12 g Essigsäureanhydrid und 24 g Eisessig zusammengeschmolzen und in die abgekühlte Schmelze 24 g Dichloraceton, in 20 g Eisessig gelöst, unter gutem Rühren eingetragen. Sodann wurde in einem auf 150° vorgeheizten Ölbad unter weiterem Rühren zum Sieden erhitzt und darin 7 Min. belassen. Nach dieser Zeit wurde durch Entfernung des Ölbadetes für rasche Abkühlung gesorgt. Der breiartige Rückstand wurde mit Äther mehrmals ausgezogen, von den Salzkrusten abgenutscht und diese mit Äther noch nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 12 Torr im Vak. destilliert. Als Hauptfraktion wurde bei 45 bis 140° ein Destillat von 14,7 g erhalten, das nach dem Umkristallisieren einen Schmp. von 46° aufwies.

2. *Versuche zur Darstellung des Diacetyldioxyacetons durch Oxydation von α, α' -Diacetyllycerin.* Das α, α' -Diacetyllycerin wurde nach verschie-

¹³ *H. O. L. Fischer* und *C. Taube*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 479 (1927).

denen Methoden hergestellt¹⁴: Einerseits aus Glycerin und Eisessig, anderseits aus α, α' -Glycerindichlorhydrin und Na-Acetat. Es wurden folgende einheitlich scheinende Produkte gewonnen:

a) Sdp.₁₀: 145 bis 146°, $n_D^{20} = 1,44456$, $d_{20} = 1,1874$, Vs. 641 (theor. 636).

b) Sdp.₁₂: 147 bis 149°, $n_D^{20} = 1,43883$, $d_{18} = 1,1777$, Vs. 628 (theor. 636).

8,8 g Diacetyl-glycerin „a“ wurden in 160 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 4,0 g CrO_3 24 Stdn. stehen gelassen, dann der Eisessig im Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther abdestilliert und sodann der Rückstand im Vak. weiterdestilliert. Die Hauptfraktion war bei 10 Torr von 45 bis 140° = 5,5 g (61,3% d. Th.). Sie reduzierte stark *Fehlingsche* Lösung, kristallisierte aber nicht, auch nicht nach dem Impfen mit Diacetyldioxyacetonekristallen. Ein unter gleichen Bedingungen mit Produkt „b“ durchgeführter Versuch verlief ähnlich. Das Nichtkristallisieren zeigt, daß das eingesetzte α, α' -Diacetyl-glycerin nicht einheitlich war.

Verseifung des Diacetyldioxyacetons. 7 g Diacetyldioxyacetone (Schmp. 44°) wurden in einem Quarzkölbehen mit 70 ccm dest. H_2O 32 Stdn. auf 95° erhitzt. Bei kürzerer Erhitzungsdauer ist ein Teil des Esters noch unverändert geblieben. Die wäßr. Lösung reduzierte stark *Fehlingsche* Lösung und war lichtbraun gefärbt. Der Eindampfrückstand betrug 3,5 g und ergab bei der quantitativen Bestimmung mit Hilfe von *m*-Nitrobenzhydrazid¹⁵ einen Gehalt von 1,6 g Methylglyoxal, das sind 44,7% Methylglyoxal, bezogen auf eingesetztes Diacetyldioxyacetone.

Bei in Glasgefäßen durchgeführten Spaltungsversuchen liegen die Verhältnisse noch schlechter.

1,3-Ditrityl-dioxyacetone. a) 1,3-Ditrityl-glycerin¹¹: 3 g Glycerin frisch, destilliert wurden in 50 ccm Pyridin, wasserfrei, gelöst und mit 27 g Tritylchlorid versetzt. Nach 24 Stdn. Stehen wurde in Wasser gegossen, das ausgefallene Produkt in Äther aufgenommen, mit Wasser, verd. H_2SO_4 , Na-Karbonat und wieder Wasser gewaschen und mit Na-Sulfat getrocknet. Der Äther wurde teilweise abdestilliert bis Kristallisation eintrat, sodann abgekühlt, wobei das Bis-trityl-glycerin auskristallisierte. Ausbeute 10,2 g (54% d. Th.), Schmp. 178°.

b) Oxydation des Ditrityl-glycerins⁶: 5,6 g Ditrityl-glycerin wurden in zirka 30 ccm Benzol gelöst, mit 160 ccm Eisessig und 0,8 g CrO_3 , die in etwas H_2O und Eisessig gelöst waren, zugesetzt. Nach 24 Stdn. Stehen wurde der Eisessig im Vak. abdestilliert, der Rückstand in wenig Eisessig gelöst und in H_2O gegossen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, dieser gewaschen, mit Na-Sulfat getrocknet und soweit abdestilliert, bis eine Probe beim Abkühlen kristallisierte. Ausbeute 3,6 g (64,3% d. Th.). Schmp. 136° (Lit. 136°).

Das Ditrityldioxyacetone zeigte nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure keine *Fehlingsche* Reaktion, wohl aber eine starke Jodoformreaktion (Methylglyoxal, wohl durch Umlagerung des zuerst gebildeten Dioxyacetons).

Hydrierende Spaltung des Ditrityldioxyacetons. 2,88 g ($\frac{1}{250}$ Mol) Ditrityldioxyacetone wurden in 50 ccm Aceton gelöst und bei 50° in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat-Katalysator (5%ig) durch 26 Stdn. hydriert. Die

¹⁴ R. Wegscheider und F. Zmerzlikar, Mh. Chem. **34**, 1066 (1913). — E. Seelig, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3471 (1891).

¹⁵ H. A. Speehr und H. H. Strain, J. biol. Chemistry **89**, 503 (1930).

Wasserstoffaufnahme verlief langsam. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde von Aceton abdestilliert, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther abgedampft, Rückstand 1,3 g, Schmp. 90° (Schmp. des Triphenylmethans 93°). In der wäßr. Lösung konnten durch Fällung mit m-Nitrobenzhydrazid 0,1 g (23% d. Th.) an Methylglyoxal nachgewiesen werden.

Dibenzylendioxyaceton. a) α, α' -Glycerindibenzyläther: Der Äther wurde nach der Vorschrift von S. Danilow¹² aus Glycerin, festem Ätznatron und Benzylchlorid mit einer Ausbeute von 22 bis 27% hergestellt.

Eigene Konstanten:

Sdp.₂ = 195 bis 206° (Hauptanteil 198 bis 199)
 $n_D^{20} = 1,55269$
 $d_{20} = 1,1107$

Literatur:

Sdp.₂₋₃ = 198 bis 204°¹⁶
 $n_D^{20} = 1,55039^{12}$
 $d_{20} = 1,106^{12}$

b) *Oxydation des Dibenzyläthers.* 10,8 g Dibenzylglycerinäther wurden in 160 ccm Eisessig gelöst, mit 1,6 g CrO₃, die in etwas H₂O und Eisessig gelöst waren, versetzt. Nach 24 Stdn. Stehen wurde der Eisessig im Vak. abdestilliert, der Rückstand in H₂O aufgenommen, mehrmals ausgeäthert, mit Sodalösung gewaschen, mit Na-Sulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Aus 2 Ansätzen gingen bei 0,5 Torr 18,8 g rohes Dibenzylendioxyaceton über. $d_{20} = 1,1058$, $n_D^{20} = 1,55446$.

Spaltung des Dibenzylendioxyacetons. In Anlehnung an eine Vorschrift¹⁷ zur hydrierenden Spaltung von Benzyläthern wurden 10,8 g Dibenzylendioxyaceton in 50 ccm Alkohol gelöst und bei Gegenwart von 1 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator (5%ig) bei mäßigem Wasserstoffüberdruck 11 Stdn. bei Zimmertemp. hydriert. Nach Aufnahme der theor. Wasserstoffmenge wurde vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol verdampft und der Rückstand in H₂O aufgenommen. Im Vak. eingedampft, hinterblieben 3,5 g eines Sirups, der Fehlingsche Lösung reduzierte.

Herstellung von Dioxyaceton aus symm. Dichloraceton und Na-Lauge. 10 g Dichloraceton wurden in 100 ccm Alkohol und ebensoviel H₂O gelöst und auf -22° C abgekühlt. Unter gutem Rühren wurde ziemlich rasch eine Lösung von 15 g Ätznatron in 70 ccm H₂O, die gleichfalls gut gekühlt war, zugesetzt. Die Temperatur stieg dabei auf +5°. Nach 1½ Min. (wobei der Cl-Umsatz 80 bis 90% war) wurden 21,5 ccm konz. Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen H₂O verdünnt und gut gekühlt war, zugesetzt. Die nunmehr sauer reagierende Mischung wurde sofort genau auf pH 7 eingestellt, die Lösung zur Entfernung kleiner Mengen Methylglyoxals und des unverändert gebliebenen Dichloracetons mit Äther 6- bis 7mal ausgeschüttelt, bis eine Probeausschüttelung mit Äther darin keine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz anzeigte. Die wäßr. Lösung wurde sodann im Vak. bei 37° eingedampft, der Rückstand in abs. Alkohol aufgenommen, mit Äther (40 ccm auf 150 ccm alkohol. Lösung) gefällt, von der entstandenen Trübung filtriert und nochmals bei 37° im Vak. zu einem Sirup eingedickt. Der Dioxyacetongehalt des Sirups wurde nach Bertrand¹⁸ bestimmt. Die Ausbeute aus drei wie oben durchgeführten Versuchen ergab zusammen 16,5 g Sirup mit einem Gehalt an 13 g Dioxyaceton. Die Ausbeute, auf

¹⁶ A. Fairbourn und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London 1931, 445.

¹⁷ J. Heer, J. R. Billeter und K. Miescher, Helv. chim. Acta 28, 990 (1945).

¹⁸ A. J. Virtanen und B. Bärlund, Biochem. Z. 169, 169 (1926).

eingesetztes Dichloraceton bezogen, war 75,9% d. Th. In anderen ähnlichen Versuchen war die Ausbeute bis auf 80,8% d. Th. gestiegen.

Für die weitere Reinigung¹⁹ wurden die erwähnten 16,5 g Rohdioxyaceton mit einer heißen konz. Lösung von 15,06 g Natriumbisulfit versetzt und $\frac{1}{2}$ Std. stehen gelassen, dann auf -10° gekühlt und im Vakuum-exsikkator etwa 24 Stdn. belassen. Die ausfallende Kristallmasse wurde abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Dann wurde in wenig heißem Wasser gelöst, 6,6 g konz. Schwefelsäure in Form einer 15%igen Lösung zugesetzt und im Wasserbad bei 50° solange Stickstoff durchgeleitet, bis kein SO_2 -Geruch mehr wahrnehmbar war. Es wurde dann mit 2 n NaOH neutralisiert und im Vak. bei 37° konzentriert, bis sich Na_2SO_4 abzuscheiden begann. Sodann wurde Alkohol zugegeben, vom anorg. Rückstand abfiltriert und wieder im Vak. bei 37° eingedickt. Nunmehr neuerlich in Alkohol aufgenommen, mit Äther versetzt, die entstehende Trübung mit etwas Aktivkohle entfernt, filtriert und neuerlich bei 37° im Vak. eingedickt. Der entstandene Sirup von 10,95 g wurde mehrere Tage im Vakuumexsikkator bei -10° belassen, zeigte aber noch keine Neigung zum Kristallisieren. Der Gehalt des Sirups an Dioxyaceton, nach *Bertrand*¹⁸ bestimmt, betrug 93,5%, das ist 10,26 g Dioxyaceton, was einer Ausbeute von 59,9% d. Th. auf Dichloraceton bezogen entspricht.

5 g des gereinigten Dioxyacetons wurden aus einem Säbelkolben bei 0,3 bis 0,4 Torr im Ölbad von 125 bis 130° destilliert. Das Destillat erstarrte in der Vorlage unter Wasserkühlung zu einer eisblumenartigen Masse, die zwischen 65 bis $72,5^{\circ}$ schmolz (Literatur 65 bis 71°).

0,4 g davon wurden in 5 ccm Pyridin mit 1,4 g Benzoylchlorid versetzt, $\frac{1}{2}$ Std. stehen gelassen, in Wasser gegossen und das entstandene Dibenzoat abfiltriert und gewaschen. Die Ausbeute war fast theoretisch. Schmp. 121° , der Mischschmp. mit einem nach *van Romburgh*⁷ hergestellten Dibenzoat ergab $120,5^{\circ}$.

¹⁹ *A. J. Virtanen und M. Nordlund, Biochem. J.* **27**, 442 (1933).

Glimmlichtelektrolyse XVIII.

Die Bildung von Wasserstoffperoxyd unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Von

H. Wirth und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 27. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Mit 8 Abbildungen.

In vorliegender Arbeit sollte die Frage geprüft werden, ob es möglich ist, durch geeignete Abänderung der Versuchsbedingungen bei der Glimmlichtelektrolyse von Schwefelsäure die Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff zu erhöhen. Die Versuche in den bisherigen Arbeiten¹ zeigten sehr wechselnde Ausbeuten: es wurden etwa 250 bis 400 kWh für 1 kg Wasserstoffperoxyd gebraucht, bestenfalls 200 kWh.

1. Die bei der Glimmlichtelektrolyse erreichbare Endkonzentration an aktivem Sauerstoff. Für eine eventuelle technische Auswertung der Glimmlichtelektrolyse zur Gewinnung von Wasserstoffperoxyd wäre es wichtig zu wissen, wie weit die Anreicherung an aktivem Sauerstoff in der Lösung möglich ist. Die bisher gefundene Grenzkonzentration bei 2 n Schwefelsäure von 96 cem aktivem Sauerstoff in 200 cem Lösung² entspräche einem Wasserstoffperoxydgehalt von ungefähr 0,07%. Dies ist allerdings eine Grenzkonzentration, die nur unter Verzicht auf eine günstige Ausbeute erreicht werden kann.

In den bisherigen Arbeiten wurde gefunden, daß eine höhere Konzentration der Schwefelsäure eine bessere Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff ermöglicht. Es wurde daher nur mehr 8 n oder konzentriertere Schwefelsäure verwendet. Zuerst soll die Frage beantwortet werden, welche Endkonzentration an Peroxyd bei 8 n Schwefelsäure zu erreichen

¹ A. Klemenc, Mh. Chem. **75**, 42 (1944) (dort auch Hinweis auf alle früheren Arbeiten): **76**, 38 (1944); **81**, 122 (1950); **78**, 243 (1947).

² A. Klemenc, Mh. Chem. **75**, 42 (1944).

ist. Um völlig konstante Bedingungen zu erhalten, wurden alle Versuche dieser Reihe bei gleicher Stromstärke von 110 mA durchgeführt und nur die Dauer der einzelnen Versuche variiert. Das Elektrolysegefäß ist ein zylindrisches Glasgefäß mit 3 Ansätzen (Abb. 1).

Bei *a* befindet sich die Kathode, die von einem Glasdiaphragma umgeben ist. Dieses Diaphragma soll verhindern, daß das gebildete Peroxyd in größerem Maße an der Kathode reduziert wird. Der kathodische Wasserstoff kann gesondert bei *a'* abgesaugt werden. Bei *b* wird das anodisch entstehende Knallgas abgesaugt, bei *c* befindet sich die Anode im Gasraum. Anode und Kathode bestehen aus Silber, da Silber unter den hier gegebenen Bedingungen wenig angegriffen wird und eine verhältnismäßig geringe zersetzende Wirkung auf Wasserstoffperoxyd hat. Die Menge der verwendeten Schwefelsäure betrug stets 150 ccm. Die Analyse des Elektrolyten erfolgte nach dem Verfahren von *Bayer* und *Villinger*³.

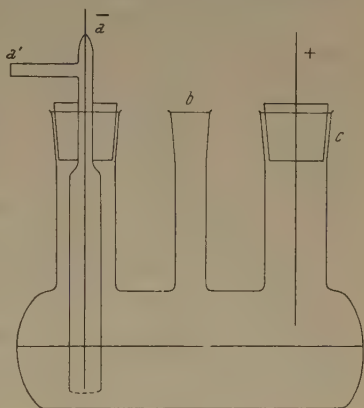


Abb. 1.

Die Tabelle 1 gibt die Ergebnisse wieder. Im folgenden bedeuten wie bisher:

S: der gesamte in der Lösung vorhandene aktive Sauerstoff, ausgedrückt in ccm gasförmigem Sauerstoff;

*s*₁: als H₂O₂ in der Lösung vorhandener aktiver Sauerstoff;

*s*₂: als H₂SO₅ in der Lösung vorhandener aktiver Sauerstoff;

*s*₃: als H₂S₂O₈ in der Lösung vorhandener aktiver Sauerstoff;

*o*_c: die dem *Faraday*-Gesetz entsprechende Menge Sauerstoff.

Alles ausgedrückt in ccm gasförmigem Sauerstoff.

Etwas übersichtlicher als in Tabelle 1 sind die Ergebnisse in Abb. 2 zusammengestellt. Man ersieht daraus, daß bei einem Wert von *S* = 200 bei weitem noch keine Grenzkonzentration erreicht wird. Die reduzierende und oxydierende Wirkung des Glimmbogens halten sich somit bei 8 n Schwefelsäure erst bei viel höheren Konzentrationen an aktivem Sauerstoff das Gleichgewicht, als dies bei 2 n Schwefelsäure der Fall ist². Es wurde bei einer Anreicherung auf 0,2% Wasserstoffperoxyd nur eine geringe Ausbeuteverschlechterung festgestellt (in 150 ccm Lösung *S* = 200). Eine weitere Anreicherung wurde zunächst nicht durchgeführt.

Da die Ausbeute mit der Dauer der Elektrolyse abnimmt, mußte sie bei den verschiedenen Versuchen auf die gleiche *Coulomb*-Zahl bezogen werden. In Versuch 11 beträgt die Ausbeute 263 kWh/l kg H₂O₂ bei

³ A. Bayer und V. Villinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1, 853 (1901).

Tabelle 1.

8 n Schwefelsäure, Anode im Gasraum, Stromstärke 110 mA, Spannung 550 Volt, Lösungsmenge 150 ccm, Druck 11 Torr.

Ver- suchs- Nr.	α_c	S	$S : \alpha_c$	kWh f. 1 kg H_2O_2	Bemerkung
1	4.6	19.9	4.27	251	Verwendung von Schwefelsäure mit der Bezeichnung „rein“
2	9.8	43.7	4.45	231	
3	14.2	56.4	3.96	265	
4	18.9	72.8	3.84	276	
5	28.8	107.0	3.72	276	
6	38.3	114.5	3.0	346	
7	47.2	143.5	3.04	348	
8	18.7	63.5	3.4	313	
9	38.2	117.0	3.06	345	
10	57.4	149.0	2.6	400	
11	9.3	39.0	4.2	263	Verwendung von Schwefelsäure mit der Bezeichnung „pro analysi“ und Entfettung der Gefäßwand
12	65.5	191.0	2.92	365	
13	43.0	175.0	4.07	265	
14	17.8	78.0	4.38	250	
15	28.2	114.4	4.05	260	Verwendung von Schwefelsäure mit der Bezeichnung „rein“ und Entfettung der Gefäßwand
16	51.8	200.0	3.87	275	
17	21.7	89.5	4.13	277	
18	34.8	122.0	3.5	332	
19	52.2	185.0	3.55	328	

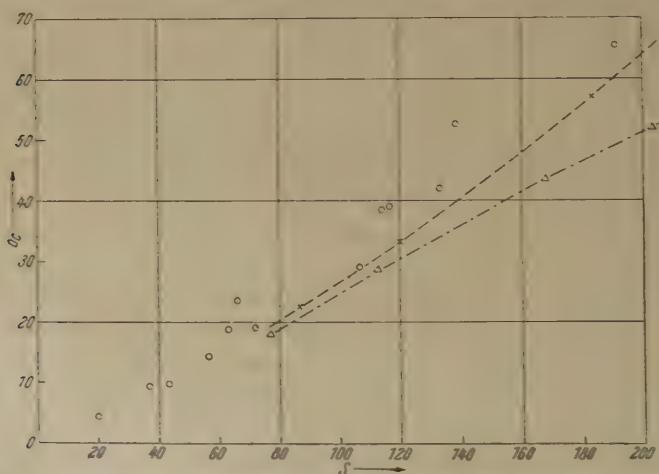


Abb. 2. S in Abhängigkeit von α_c bei gleicher Stromstärke und verschiedener Versuchsdauer.

einer reinen Schwefelsäure, was etwa dem Durchschnitt der Ausbeute einer sehr reinen Schwefelsäure entspricht. Vergleicht man aber Versuch 8 und Versuch 14 oder Versuch 7 und Versuch 13, so sieht man deutlich den Vorteil der „reinsten“ Schwefelsäure.

2. *Maßnahmen zur Verbesserung der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff.* Die Hauptaufgabe vorliegender Arbeit war es, festzustellen, ob und wie die Ausbeute an aktivem Sauerstoff erhöht werden kann. Bei den bisherigen Versuchen war es aufgefallen, daß die gewonnenen Versuchsergebnisse ziemlich stark streuen. Wenn man die Ursache dieser Streuungen kennt, muß es möglich sein, die günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute ausfindig zu machen. Einige Faktoren, die die Peroxydbildung sehr stark beeinflussen, sind ja bekannt. So ist z. B. gezeigt worden, welchen Einfluß die geringsten Spuren von Chlorwasserstoff ausüben⁴. Weiters hängt von der Glaswand, deren Reinheit und Oberflächenbeschaffenheit nicht nur die Menge des entstehenden Knallgases ab⁵, sondern zweifellos auch die Menge des entstehenden Peroxyds. Man muß daher, um reproduzierbare Werte zu erhalten, immer möglichst reine Ausgangsmaterialien verwenden und Geräte und Apparate sehr sauber halten. Das Fett, das sich von den gefetteten Schliffen über die Glasoberfläche immer wieder ausbreitet, erschwert diese Aufgabe allerdings erheblich. Trotzdem läßt sich zeigen, daß man dadurch die Ausbeute verbessern kann. Bei einer Reihe von Versuchen wurde die Apparatur jedesmal sorgfältig entfettet (in Abb. 2, die mit der strichlierten Linie verbundenen Punkte; in Tabelle 1 Versuche 13 bis 19). Man sieht, daß alle Punkte weiter rechts liegen, als dies ohne die angegebene Vorsichtsmaßregel der Fall ist, also in der Lösung mehr aktiver Sauerstoff vorhanden ist. Verwendet man gleichzeitig eine besonders reine Schwefelsäure (in Abb. 2 die strichpunktierte Linie; Tabelle 1 Versuche 13 bis 16), so ergeben sich noch bessere Ausbeuten.

In Abb. 2 ist S gegen o' aufgetragen, das heißt die Menge an tatsächlich gebildetem aktivem Sauerstoff gegen jene Menge, die sich nach dem *Faraday*-Gesetz hätte bilden müssen. Das Verhältnis $S : o_c$ beträgt etwa 3 bis 4. Bezogen auf die aufzuwendende Energie, ist wegen der notwendigen hohen Spannung die Ausbeute trotzdem noch sehr gering. Für 1 kg Wasserstoffperoxyd werden etwa 300 kWh verbraucht.

3. *Abhängigkeit der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff von der Stromstärke.* Genau so, wie mit zunehmender Anreicherung an Perverbindungen in der Lösung die Ausbeute etwas sinkt, ist zu erwarten, daß sie sich bei konstanter Dauer der Elektrolyse auch mit der Stromstärke etwas ändert. Es hat sich allerdings gezeigt, daß die Größe des Glimmfleckes (des in etwa 1 mm Abstand über der Flüssigkeit befindlichen negativen Glimmlichtes) ungefähr der Stromstärke proportional ist; das heißt, daß die Stromdichte an der Stelle, an der vermutlich die Reaktion vor sich geht, konstant ist. (Wie aus der Physik der Gasent-

⁴ A. Klemenc und H. Kalisch, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 91 (1938).

⁵ A. Klemenc und G. Heinrich, Z. physik. Chem., Abt. A 183, 217 (1938).

ladungen bekannt ist, bildet sich an einer genügend großen Kathode immer eine bestimmte optimale Stromstärke aus, die von der Stromstärke unabhängig ist.) Es wäre also nicht einzusehen, warum bei sonst gleichen

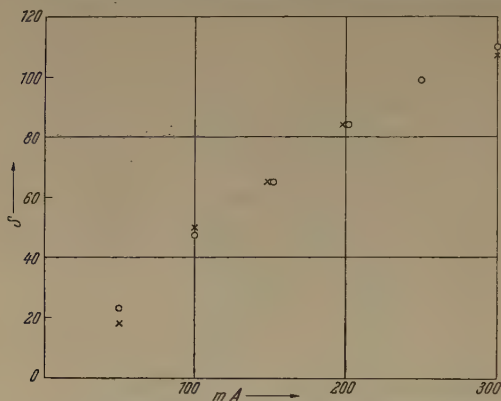


Abb. 3. Abhängigkeit der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff von der Stromstärke. $\times$ Versuche mit 8 n H₂SO₄. $\circ$ Versuche mit 10 n H₂SO₄.

Innere der Flüssigkeit abdiffundiert. In all diesen Fällen handelt es sich dann aber nur um einen sekundären Effekt. Abb. 3 und 4 zeigen die Ergebnisse der Versuche. Das Mengenverhältnis der entstehenden

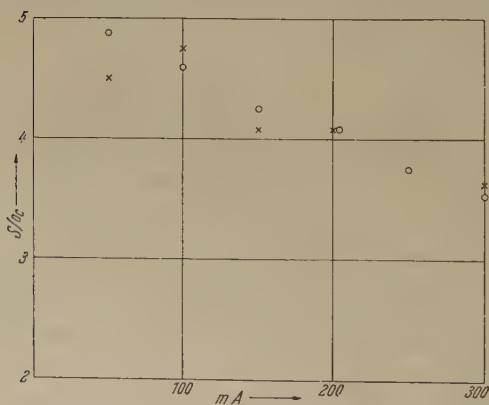


Abb. 4. Das Verhältnis $S:o_2$ in Abhängigkeit von der Stromstärke. $\times$ 8 n H₂SO₄. $\circ$ 10 n H₂SO₄.

Bedingungen die Ausbeute oder der Reaktionsmechanismus von der räumlichen Ausdehnung des Ortes der Reaktion abhängen sollte. Es ist allerdings möglich, daß infolge der verschiedenen Stromstärke die Reaktionsbedingungen, wie Druck und Temperatur, nicht immer ganz konstant zu halten sind; ebenso ist es möglich, daß das an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gas entstehende Peroxyd verschieden rasch in das

Produkte H₂O₂, H₂SO₅ und H₂S₂O₈ ist übrigens ebenfalls von der Stromstärke unabhängig. Die Versuche wurden mit 8 n und 10 n Schwefelsäure durchgeführt. In beiden Fällen wurden die gleichen Ergebnisse gefunden.

4. Versuche über die Abhängigkeit der Ausbeute an gesamtaktivem Sauerstoff von Gasdruck in der Glimmentladung. Bei obigen Versuchen war es aufgefallen, daß die Streuung der Versuchspunkte scheinbar durch

die Veränderung des Druckes im Entladungsgefäß verursacht war. Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche über den Einfluß des Druckes angestellt. Es wurde tatsächlich eine Abhängigkeit der Ausbeute vom Druck gefunden. Ebenso ist das Verhältnis $S:s_2$, also die relative Aus-

beute an Caro-Säure sehr druckabhängig. Im Gebiet über 15 mm Hg ist die Änderung nicht sehr wesentlich, aber bei tieferen Drücken ist ein starkes Ansteigen der Gesamtausbeute und des Verhältnisses $S:s_2$ festzustellen. Für Drücke unter 10 mm Hg mußte die Elektrolytflüssigkeit gekühlt werden. Es wurden Temperaturen bis -12°C und Drücke bis 3 mm Hg erreicht. Während der Elektrolyse kann man allerdings nur schwer Temperatur und Druck konstant halten. Bei sinkendem Druck vergrößert sich der Glimmfleck, bis er bei etwa 7 mm Hg die Glaswand berührt. Von da an beginnt die anfangs angestiegene Ausbeute

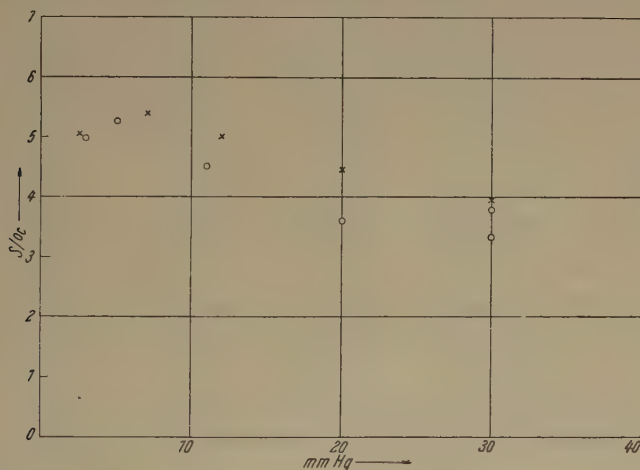


Abb. 5. Das Verhältnis $S:oc$ in Abhängigkeit vom Gasdruck im Glimmbogen. $\bigcirc$ 8 n H_2SO_4 , $\times$ 10 n H_2SO_4 .

an aktivem Sauerstoff etwas zu sinken. Vermutlich wird die Entladung durch die Glaswand gestört. Man kann dies auch als Beweis dafür gelten lassen, daß der größte Teil des Wasserstoffperoxyds sich direkt im Glimmbogen bildet und nur in geringem Maße in größerer Entfernung vom Glimmbogen aus aktivem Wasserstoff bzw. OH-Radikalen. Die in früheren Arbeiten beschriebenen Versuche über den Einfluß der Glaswand auf die Menge des entstehenden Knallgases⁵ können nun dahin ergänzt werden, daß auch die Menge des entstehenden Wasserstoffperoxyds von dem Einfluß der Glaswand abhängt. Die Druckabhängigkeit der Peroxydausbeute wurde für 8 n und 10 n Schwefelsäure bestimmt. Es ergibt sich in beiden Fällen im wesentlichen das gleiche Bild, nur ist bei 10 n Schwefelsäure im Druckbereich von 10 bis 30 mm Hg die Gesamtausbeute etwas besser. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Der Anteil der Caro-Säure ist von der Konzentration der Säure völlig unabhängig, steigt aber mit sinkendem Druck von 40 bis ungefähr

12 mm langsam, von 12 mm Hg zu noch tieferen Drücken sehr rasch an. Abb. 6 zeigt die relative Ausbeute an Caro-Säure in Abhängigkeit vom Druck. Weiters wurde noch festgestellt, daß die Brennspannung mit sinkendem Druck abnimmt. Dies hat zur Folge, daß der Nutzeffekt noch stärker ansteigt, als durch das Ansteigen des Verhältnisses S/o_c allein schon bedingt ist. Einen gleichen Effekt erzielt man

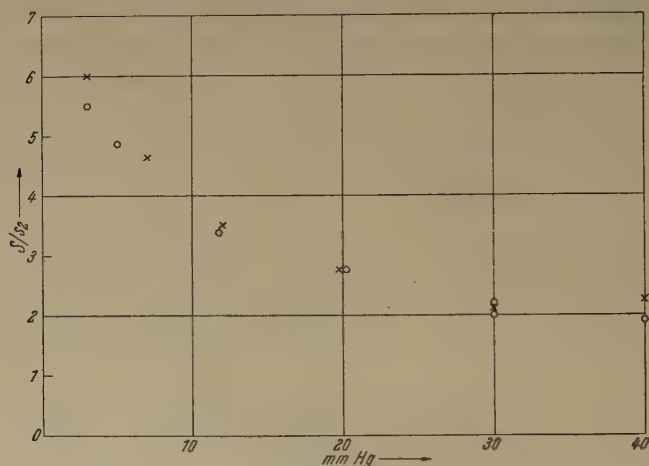


Abb. 6. Das Verhältnis $S:s_2$ in Abhängigkeit vom Gasdruck im Glimmbogen. $\times$ 8 n H_2SO_4 .
 $\circ$ 10 n H_2SO_4 .

durch Verringerung des Elektrodenabstandes. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß der räumliche Maßstab für alle Entladungsvorgänge die mittlere freie Weglänge ist und dadurch eine Druckerniedrigung einer Änderung des Elektrodenabstandes gleichkommt. Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit des Energieverbrauches für 1 kg Wasserstoffperoxyd vom Druck und die Tabelle 2 gibt einen Vergleich der Ausbeuten von 3 Versuchen, bei denen der Abstand der im Gasraum befindlichen Anode von der Flüssigkeitsoberfläche um je 1,5 mm verändert wurde.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	$S:o_c$	kWh/1 kg H_2O_2	Brennspannung (V)	Abstand (mm)
1	4,70	172	500	2
2	4,77	174	520	3,5
3	4,32	189	530	5

5. *Der Einfluß der Gasatmosphäre.* Im Gasraum über der Elektrolytflüssigkeit sind Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf vorhanden.

Man kann deren Mengenverhältnis zunächst dadurch ändern, daß man bei konstant gehaltenem Gesamtdruck die Flüssigkeit kühlt. Dadurch sinkt der Partialdruck des Wassers. Weiters kann man durch Einleiten von Wasserstoff oder Sauerstoff den Partialdruck des einen oder anderen Gases erhöhen. Mittels eines einfachen Druckreglers kann man immer dafür sorgen, daß sich der Gesamtdruck nicht ändert. Durch Einleiten von Sauerstoff änderte sich die Peroxydausbeute nicht, aber die Brennspannung des Glimmbogens änderte sich sehr stark. Die Versuche wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz bei einem Gesamtdruck von

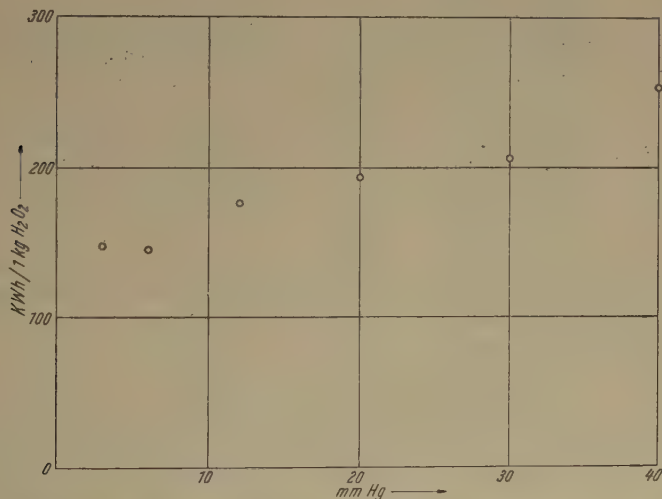


Abb. 7. Abhängigkeit des Energieverbrauches für 1 kg Wasserstoffperoxyd vom Druck bei 10 n Schwefelsäure.

10 Torr durchgeführt. Man findet, daß bei Einleiten von Sauerstoff die Brennspannung des Bogens bei 440 Volt liegt, ohne Einleiten von Sauerstoff liegt sie bei 520 Volt. Dies macht eine Senkung des Energieverbrauches von ungefähr 15% aus. Dieselben Versuche unter Verwendung von Wasserstoff wurden etwas anders durchgeführt: Es wurde der kathodisch entstehende Wasserstoff direkt durch den Gasraum des Gefäßes geleitet. Die Brennspannung des Bogens konnte hierbei bis auf 410 Volt gesenkt werden. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde bei diesen Versuchen durch ein Thermometer gemessen. Man sieht aus folgender Tabelle 3, wie sich die Brennspannung mit der Temperatur der Flüssigkeit ändert. Bei 10 n Schwefelsäure, 100 mA und einem Druck von 12 Torr wurden folgende Ergebnisse gefunden (siehe Tabelle 3).

Dieser Versuch zeigt, daß der Wasserdampfgehalt des Gasraumes die Brennspannung des Glimmbogens beeinflusst.

6. *Versuche mit benetzter Glaswand.* Auf Grund der Versuche über den Einfluß der Glaswand wurde angenommen, daß im Gasraum angeregte Wassermolekel bzw. OH-Radikale und H-Atome entstehen und

diese dann an der Flüssigkeitsoberfläche eine Reaktion bewirken. Wenn sie aber an die Glaswand treffen, werden sie durch Rekombination und Energieabgabe unwirksam. Läßt man nun über die Glaswand Elektrolytflüssigkeit

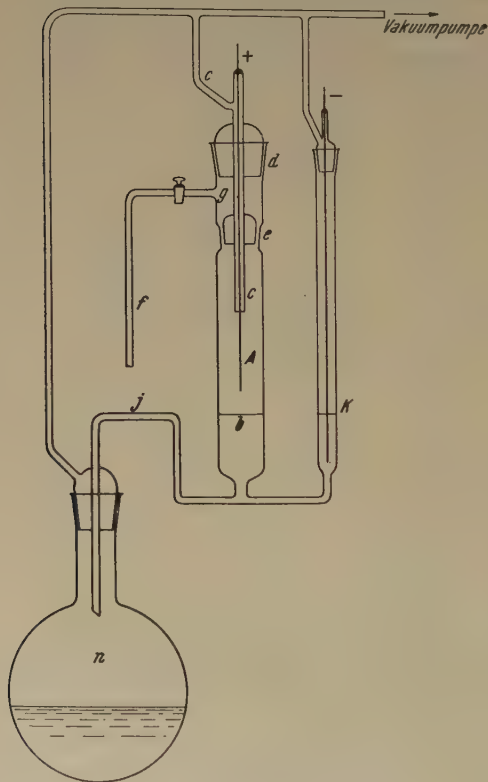


Abb. 8.

Evakuiert wird der Anodenraum durch das Rohr c. Das Absaugrohr mit Elektrode ist mittels des Schliffes d in die Apparatur eingesetzt. Der Schliff e ist so ausgeführt, daß er nicht ganz fest sitzt, sondern einen kleinen Spalt frei läßt. Er dient zur gleichmäßigen Verteilung der Flüssigkeit über die Glaswand. Der Elektrolyt wird durch das mit einem Hahn verschließbare Rohr f in den Raum g eingesaugt und fließt dann durch den schmalen Spalt bei e langsam über die Wand herunter. Die Flüssigkeit fließt durch den Überlauf j, der eine konstante Höhe des Flüssigkeitsspiegels b gewährleisten soll, in das Gefäß n ab. K ist die Silberkathode. Der Kathodenraum und das Gefäß n müssen mit dem Vakuum in Verbindung stehen.

Die Versuchsergebnisse mit dieser Apparatur schwanken sehr stark,

Tabelle 3.

Brennspannung (Volt)	Temperatur (° C)
410	— 11
430	— 9
450	— 6
460	— 3
470	0

fließen, so müßte die Ausbeute an aktivem Sauerstoff dadurch erhöht werden, da der störende Einfluß der Wand ausgeschaltet ist. Dies wurde nun in folgender Apparatur (Abb. 8) versucht.

Der Glimmbogen brennt zwischen der Anode A und der Flüssigkeitsoberfläche b.

es ist aber bei allen Versuchen eine sehr gute Stromausbeute festzustellen. Das Verhältnis $S : o_c$ beträgt bei 3 Versuchen der Reihe nach: 7,6, 6,15 und 5,4.

Eine andere Methode, den Einfluß der benetzten Glaswand zu prüfen, war, Flüssigkeit durch Einblasen eines Gases an die Wand zu verspritzen, wobei die Anode mit einem Schutzrohr aus Glas umgeben wurde. Bei diesen Versuchen war die Ausbeute sehr schwankend und im allgemeinen verhältnismäßig schlecht. Es ist eben schwierig, bei der hier angeführten apparativen Anordnung der Wand dauernd frische Elektrolytlösung zuzuführen, ohne die Glimmentladung zu stören.

Im Zusammenhang mit obigen Versuchen war es auch interessant festzustellen, wo eigentlich die Hauptmenge an Perverbindungen entsteht, bzw. ob überhaupt in größerer Entfernung vom Glimmfleck, der ungefähr einen Kreis mit einem Durchmesser von 1 bis 2 cm bildet, noch die Bildung von Wasserstoffperoxyd nachzuweisen ist. Es wurde daher dem Elektrolyten Titanschwefelsäure zugesetzt und beim Einschalten des Stromes die Entstehung der Gelbfärbung beobachtet. Es zeigt sich sofort eine Gelbfärbung unter dem Glimmfleck. Das entstehende Produkt ist deutlich spezifisch schwerer als der Elektrolyt, da es in einem kontinuierlichen Strom vom Glimmfleck zum Boden des Gefäßes absinkt und sich dort ansammelt. Bei verdünnter Schwefelsäure (etwa 2 n) tritt sofort starke Gelbfärbung im ganzen Gefäß ein. Es bildet sich also gleich mehr Wasserstoffperoxyd, während bei konzentrierter Säure (10 n) die Gelbfärbung anfänglich schwach ist und erst später intensiver wird. Dies deutet darauf hin, daß sich zuerst nur Perschwefelsäure bildet, die dann durch Hydrolyse in Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure übergeht. Der Hauptort der Entstehung der Perverbindungen liegt somit direkt unter dem Glimmfleck. Beim Einschalten des Stromes kann man aber auch an der Flüssigkeitsoberfläche in größerer Entfernung vom Glimmfleck eine plötzliche Gelbfärbung beobachten. Dies beweist, daß auch in größerer Entfernung vom Glimmbogen freie Radikale vorhanden sind und die Entstehung von Perverbindungen verursachen. Allerdings ist dieser Effekt gering.

7. *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Oxydation.* Genau so wie die physikalischen Bedingungen, unter denen der Glimmbogen brennt, wird auch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Peroxydausbeute einen Einfluß haben. In früheren Arbeiten über Glimmlichtelektrolyse wurden Reduktionen und Oxydationen beobachtet, wobei die Stromausbeute je nach Art des Elektrolyten in sehr weiten Grenzen schwankte. Für unsere Zwecke von Bedeutung ist die Tatsache, daß ein Zusatz von Kaliumbisulfat bei 2 n und 4 n Schwefelsäure die Menge der entstehenden Perverbindungen erhöht. Ebenso bewirkt eine Zunahme der Schwefelsäurekonzen-

tration eine höhere Ausbeute. Die systematische Untersuchung dieser Tatsache zeigte folgende Ergebnisse: Die Peroxydausbeute steigt bei reiner Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 10 n rasch an, erreicht ihr Maximum bei 15 n und sinkt dann wieder. Die Verschlechterung der Ausbeute bei hohen Konzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß die Schwefelsäure zum Teil zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Die Schwefeldioxydbildung setzt aber schon bei Konzentrationen unter 11 n merklich ein. Setzt man dem Elektrolyten Sulfate zu, so steigt die Ausbeute an Peroxyd. Da Sulfate in der verdünnten Schwefelsäure besser löslich sind als in der konzentrierteren, ist bei verdünnter Säure durch Sulfatzusatz eine bessere Steigerung der Ausbeute zu erzielen. Das Kation scheint keinen besonderen Einfluß auszuüben, da bei Zusatz gleicher Mengen an SO_4 -Ion ziemlich gleiche Werte erhalten werden. Das eben Gesagte soll Tabelle 4 veranschaulichen.

Tabelle 4.
Die Zahlen bedeuten das Verhältnis $S : o_2$.

Zusatz Mol/Liter	Äquivalente Schwefelsäure pro Liter								
	2	4	6	8	10	11	13	15	20
Ohne Zusatz	1,8	3,3	4,0	4,4	4,9	—	5,45	5,45	3,63
0,153 Mol MgSO_4	—	—	—	—	—	5,21	5,55	5,66	—
0,153 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	5,4	5,66	5,65	5,64	—
0,153 Mol K_2SO_4	5,4	5,2	—	6,4	5,38	5,63	—	—	—

Die im linken Teil der Tabelle 4 umrandeten Werte sind früheren Arbeiten entnommen. Sie sind nicht genau unter den gleichen Bedingungen gewonnen worden wie die anderen Werte, können aber zu einem Vergleich ohne weiteres herangezogen werden. Die Sulfatzusätze im umrandeten Teil gehen bis zur Sättigung. Bei den übrigen Versuchen wurden einheitlich 0,153 Mol zugesetzt. Durch Zusatz von äquivalenten Mengen von Kalium- oder Ammonphosphat zum Elektrolyten gelang es nicht, bessere Ausbeuten zu erzielen, als mit Sulfatzusatz. Eine höhere Konzentration der Schwefelsäure (15 bis 20 n) hat vor allem zur Folge, daß sich mehr Wasserstoffperoxyd und Caro-Säure bildet. Es liegt dies daran, daß eine konzentriertere Säure die Hydrolyse der primär entstehenden Perschwefelsäure beschleunigt⁶.

Diese Versuche lassen die Vermutung zu, daß bei der Glimmlicht-elektrolyse eine bestimmte maximale Ausbeute nicht überschritten werden kann. Die höchsten Werte in Tabelle 4 liegen mit nur einer Ausnahme alle bei ungefähr 5,5. Verschiedene, die Ausbeute erhöhende Faktoren

⁶ H. Palme, Z. anorg. allg. Chem. **112**, 97 (1920).

addieren sich nicht. Dies wurde auch schon oben bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Peroxydbildung gefunden (bei 8 n Schwefelsäure bewirkt die Senkung des Druckes in der Glimmentladung eine stärkere Verbesserung der Ausbeute als bei 10 n Schwefelsäure).

Zusammenfassung.

Es wurde die Frage untersucht, ob es möglich ist, bei der Glimmlichtelektrolyse die Ausbeute an aktivem Sauerstoff zu erhöhen. Hierbei ergab sich, daß unter verschiedenen Bedingungen eine Erhöhung erzielt werden kann. Es scheint allerdings, daß eine bestimmte maximale Ausbeute nicht überschritten werden kann. Die Ergebnisse im einzelnen sind folgende:

1. Bei der Glimmlichtelektrolyse von Schwefelsäure halten sich Oxydation und Reduktion das Gleichgewicht, sobald eine bestimmte Konzentration an aktivem Sauerstoff erreicht ist. Bei 2 n Schwefelsäure liegt diese Konzentration bei 0,07%; bei 8 n Schwefelsäure über 0,2%.

2. Reine Reagenzien und fettfreie Glaswand ermöglichen eine bessere Ausbeute.

3. Kühlung des Elektrolyten und geringer Druck in der Entladung bewirken eine höhere Ausbeute.

4. Erhöhung der Stromstärke wirkt sich ungünstig aus.

5. Einleiten von Wasserstoff oder Sauerstoff in die Glimmentladung bewirkt eine Senkung der Elektrodenspannung bis zu 15% und somit eine Senkung des Energiebedarfes.

6. Benetzung der Glaswand mit Elektrolytflüssigkeit verhindert die Rekombination der auf sie auftreffenden freien Radikale bzw. Atome, welche dadurch der Reaktion nicht entzogen werden. Es ergibt sich dadurch eine geringe Ausbeuteverbesserung.

7. Zusatz von Sulfaten und Erhöhung der Säurekonzentration bewirken eine Verbesserung der Ausbeute an aktivem Sauerstoff. Beide Effekte addieren sich aber nicht.

Über das Triäthylendiamin (Bicyclo-[2,2,2]-1,4-diaza-octan).

III. Mitteilung.

Von

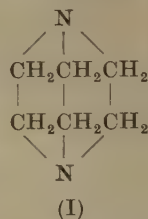
O. Hromatka und O. Kraupp.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 5. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns (O. H.)¹ das *Triäthylendiamin* (I) erstmalig erhalten und durch weitere übersichtliche Synthesen² zugänglich gemacht.

In der Zwischenzeit wurde diese interessante Verbindung mehrmals in der chemischen Literatur erwähnt. So ist in dem Werke „Organic Analytical Reagents“ von F. J. Welcher, van Nostrand Co. 1947, Bd. 2, S. 490, angegeben, daß *Dubsky* und *Trtilek*³ das Triäthylendiamin, für das die richtige Strukturformel angegeben wird, als Reagens auf Wismutverbindungen verwendet hätten. Eine Verwendung des Triäthylendiamins vor 1942 erschien uns natürlich sehr unwahrscheinlich. Es ergibt sich auch tatsächlich aus dem Referat im Zentralblatt, daß *Dubsky* und *Trtilek* nicht das *Triäthylendiamin*, sondern das *Triäthylendiaminsalz* $[\text{Co en}_3]\text{K}_3$, das mit unserer Verbindung gar nichts zu tun hat, verwendet haben. Dieser Irrtum sollte in einer Neuauflage des genannten Werkes berichtigt werden.



In einer Arbeit von C. Stora und H. Genin⁴ wird das Triäthylendiamin wieder erwähnt und seine Reaktion mit Yperit beschrieben. Die verwendete Verbindung sollte von der Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, Paris, stammen. Durch einen Briefwechsel mit Mlle. Stora und der Direction Scientifique von Rhône-Poulenc konnten wir klären, daß auch bei dieser Arbeit, die schon 1940 ausgeführt worden war, eine Verwechslung vorlag und kein Triäthylendiamin verwendet wurde.

In einer neueren Arbeit beschäftigten sich nun Mann und Mukherjee⁵

¹ O. Hromatka, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1302 (1942).

² O. Hromatka und E. Engel, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 712 (1943).

³ J. v. Dubsky und J. Trtilek, Chem. Obzor **9**, 142 (1934); Ref. Chem. Zbl. **1935 I**, 934.

⁴ C. Stora und H. Genin, Bull. Soc. chim. France (5) **16**, 81 (1949).

mit der Synthese und den Eigenschaften des Triäthylendiamins. Sie diskutieren in dieser Abhandlung die Arbeiten des einen von uns (*O. H.*)^{1, 2} in einer Weise, die einige Ergänzungen und Richtigstellungen erfordert.

a) Die genannten Autoren ziehen die Ausbeuten von *O. Hromatka* wegen der geringen eingesetzten Materialmengen in Zweifel. Dies scheint uns nicht berechtigt, da eine Nacharbeitung der Versuche nicht beschrieben und vermutlich auch nicht vorgenommen wurde. Die Ausbeuteangaben von *O. Hromatka* beruhen auf exakten Wägungen und die Isolierungsmethode war mit genügender Genauigkeit ausgearbeitet und beschrieben worden.

b) Die britischen Autoren schreiben, daß es schwierig wäre, einen Vergleich mit dem von *O. Hromatka* erhaltenen Triäthylendiamin vorzunehmen, da dieser Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte von Salzen, die über 280° liegen, nicht angab. Sie erhielten allerdings das früher von *O. Hromatka* beschriebene p-Nitrophenolat (Schmp. 183°) mit einem Schmp. 182°. Sie haben es aber unterlassen, die charakteristische freie Base, für die *O. Hromatka* den Schmp. 158 bis 160° angab, herzustellen und zu vergleichen.

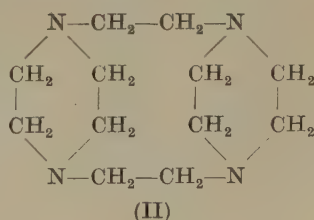
O. Hromatka hat zwar darauf hingewiesen, daß die Reinigung der Base, die hygroskopisch ist und Kohlensäure anzieht, besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert. Die britischen Autoren hatten aber auf Grund der genauen Angaben des experimentellen Teiles der Arbeit durchaus die Möglichkeit, die Herstellung der freien Base nachzuarbeiten und so zu einem eindeutigen Vergleich der von ihnen erhaltenen Verbindung zu gelangen. Übrigens hat *O. Hromatka* außerdem das saure Oxalat vom Zersp. 287° und das Phenolat vom Schmp. 123° beschrieben.

Die Behauptung, daß die Versuchsergebnisse schwer zu vergleichen seien, scheint uns daher abwegig. Es ist deshalb unseres Erachtens auch nicht angebracht, wenn die britischen Autoren die Ergebnisse von *O. Hromatka* dadurch in Zweifel ziehen, daß sie schreiben: "*Hromatka* has claimed to have prepared the diamine I" sowie "it is highly probable therefore that *Hromatka's* base was correctly regarded as triethylendiamine".

c) Die von *O. Hromatka* nach der Methode von *Rast* sowie nach der von *Bleier* und *Kohn*⁶ mit der freien Base ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen geben trotz der Streuung der Werte (101 bis 124) den eindeutigen Beweis für das Molekulargewicht 112 gegenüber dem für das Hexäthylentetramin nach *Harries* (II) erforderlichen doppelten Wert von 224.

Nach dem Erscheinen der Arbeit von *Mann*⁵ und *Mukherjee* haben wir die durch äußere Umstände unterbrochenen Arbeiten auf diesem Gebiete wieder aufgenommen. Unser Ziel war es dabei, durch weitere im Reaktionsverlauf durchsichtige und einfache Synthesen größere Mengen von Triäthylendiamin leicht zugänglich zu machen.

Weiter waren wir natürlich verpflichtet, einen Vergleich der von *Mann* und *Mukherjee* veröffentlichten Ergebnisse mit unseren eigenen Arbeiten zu erzielen.

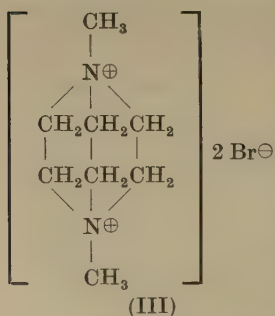


⁵ *F. G. Mann* und *D. P. Mukherjee*, J. chem. Soc. London 1948, 2298.

⁶ *O. Bleier* und *L. Kohn*, Mh. Chem. 20, 505 (1899); 21, 575 (1900).

Im Hinblick auf die erste Aufgabe gelang es uns, durch Erhitzen von Tri- $[\beta$ -chloräthyl]-ammoniumchlorid mit Ammoniumchlorid auf 270° und nachfolgende Abtrennung der tertiären von den übrigen Aminen durch die Benzoylierung nach *Schotten-Baumann* und Bildung des p-Nitrophenolates eine neue Synthese für das Triäthylendiamin (I) zu finden. Der Schmp. des p-Nitrophenolates wurde etwas höher gefunden als in unseren früheren Arbeiten, die Verbindungen waren aber identisch. Die Ausbeute von 11,4% d. Th. ist zwar nicht hoch, doch sind die Ausgangsmaterialien leicht und billig zu beschaffen und der Weg ist kurz. Daß aber neben der übersichtlichen Bildung von Triäthylendiamin auch kompliziertere Reaktionen bei der hohen Temperatur eintreten, wurde neben der untergeordneten Ausbeute an dieser Base dadurch gezeigt, daß wir aus den benzoylierten, nicht tertiären Aminen Piperazin als p-Nitrophenolat vom Schmp. 144° isolieren konnten.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese des Triäthylendiamins führt über das von *Mann* und *Mukherjee* aus N,N'-Dimethylpiperazin und Äthylbromid dargestellte Dibrommethylat des Triäthylendiamins (III).



Nach den Angaben dieser Autoren haben wir III nach mehrmaligem Umkristallisieren in einer Ausbeute von 50% d. Th. erhalten. Es ist bekannt, daß die Bildung quaternärer Salze in polaren Lösungsmitteln viel rascher verläuft. Dementsprechend gelingt auch die Herstellung des Triäthylendiamin-di-brommethylates (III) bei Verwendung von Äthylenglykol als Lösungsmittel besser und gibt bereits nach einmaligem Umkristallisieren ein reines Produkt in einer Ausbeute von 70% d. Th.

Bezüglich des Zersp. stimmen unsere Befunde nicht mit den Angaben der britischen Autoren überein. Diese geben einen Schmp. 330° an, während wir trotz wiederholtem Umkristallisieren stets den Zersp. 300° fanden. Da diese Zersetzungspunkte stark von der Bestimmungsmethode abhängen, werden wir im experimentellen Teile unsere Methode genau beschreiben und dadurch für andere Arbeitskreise reproduzierbar machen.

Zur Identifizierung haben wir die Verbindung III natürlich auch aus Triäthylendiamin, das wir aus reinem p-Nitrophenolat gewonnen hatten, mit Brommethyl hergestellt.

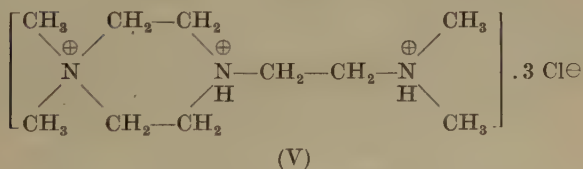
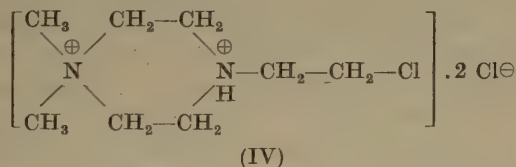
Weil uns in unserer Arbeitsrichtung die Herstellung des Triäthylendiamins wichtiger war als die seiner quaternären Salze, suchten wir nach Wegen, die nun leicht zugängliche Verbindung III in das Triäthylendiamin zu verwandeln. Dies gelang auch durch Erhitzen von III im

Hochvakuum auf 260°, das 70% d. Th. eines sofort sehr reinen p-Nitrophenolates ergab.

Dagegen gelang es nicht, die Zersetzung des Dibrommethylenates III in Phosphorsäure bei 260 oder 320° zu erreichen. Die nach der Entwicklung von Bromwasserstoff gebildeten quaternären Phosphate sind anscheinend bedeutend stabiler.

Über weitere Versuche zur Umwandlung der quaternären Salze in Triäthylendiamin werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

Mann und Mukherjee geben eine Synthese des Triäthylendiamins an, die, wie unsere vorhin beschriebene Synthese, vom Tri-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid ausgeht. Diese Verbindung soll mit Dimethylamin bei 40° das Hydrochlorid des N-[β -chloräthyl]-N'-methyl-piperazin-N'-chlormethylenates (IV) vom Zersp. 218° und bei 125° das Dihydrochlorid des N-[β -Dimethylaminoäthyl]-N'-methyl-piperazin-N'-chlormethylenates (V) vom Zersp. 225° geben.



Beim genauen Nacharbeiten dieser Vorschrift erhielten wir bei 40° ebenfalls die Verbindung IV (Zersp. 215 bis 216°). Dagegen war es uns nicht möglich, durch Erhitzen auf 125° die Verbindung V zu gewinnen. Wir kommen darauf noch später zurück.

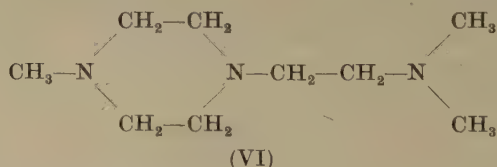
Die Verbindung V fanden wir dagegen, wenn die Versuchsbedingungen der Reaktion bei 40° variiert wurden, indem entweder die Reaktionszeit von 1,5 Stdn. auf 8 Stdn. verlängert oder bei einer Reaktionszeit von 1,5 Stdn. ein wesentlich größerer Überschuß von Dimethylamin angewendet wurde.

In beiden Fällen entsteht neben dem Hauptprodukt IV eine kleinere Menge von V, das in Methanol schwerer löslich ist und dadurch von IV getrennt werden kann.

Der Zersp. der Verbindung V ist 305°, während Mann und Mukherjee für die Verbindung, der sie die Formel V zuschrieben, wie erwähnt, 225° angeben.

Wenn wir bei dieser Variation der Versuchsbedingungen zuerst die schwerer lösliche Verbindung V isolierten und dann aus den Mutterlaugen die Verbindung IV abschieden, fanden wir den Zersp. der letzteren bei 260 bis 262°, also um zirka 45° höher als wir ihn für dieselbe Verbindung, dargestellt nach der Vorschrift von *Mann* und *Mukherjee*, gefunden hatten. In den Analysen beider Präparate drücken sich diese Unterschiede nicht aus. Wir erwähnen diesen Fall deshalb, weil er zeigt, daß in dieser Substanzklasse die Zersetzungspunkte manchmal durch kleine Verunreinigungen stark beeinflußt werden können. Früher haben wir kurz erwähnt, daß wir bei der Reaktion von Tri- $[\beta\text{-chloräthyl}]$ -ammoniumchlorid mit Dimethylamin bei 125° die Verbindung V *nicht* erhielten. Bei genauem Einhalten aller von *Mann* und *Mukherjee* angegebenen Reaktionsbedingungen fiel ebenfalls durch Sättigung des Reaktionsproduktes mit Chlorwasserstoff ein in Methanol schwer lösliches Hydrochlorid aus. Dessen Schmp. lag aber bei 264 bis 265°, während *Mann* und *Mukherjee* 225° angaben. Mit Kalilauge ließ sich aus diesem Hydrochlorid die Base in Freiheit setzen und mit Äther aus der wäßrigen Phase ausschütteln. p-Nitrophenolat, Schmp. 142 bis 142,5°. Die Analysen von Hydrochlorid und p-Nitrophenolat zeigten die Bruttoformel $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$ der Base an.

Reaktionsverlauf und Bruttoformel ließen darauf schließen, daß diese Base N- $[\beta\text{-Dimethylaminoäthyl}]$ -N'-methyl-piperazin (VI) ist.



Zum Beweise der Konstitutionsformel haben wir diese Verbindung auf folgendem Wege synthetisiert:

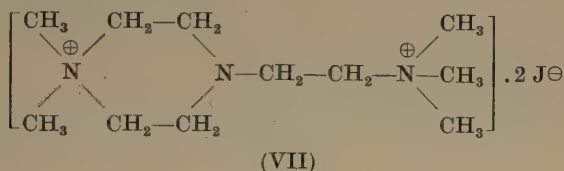
Piperazin wurde in bekannter Weise² über das N- $[\beta\text{-Oxyäthyl}]$ -piperazin in N- $[\beta\text{-chloräthyl}]$ -piperazin verwandelt, das beim Erhitzen mit Dimethylamin N- $[\beta\text{-Dimethylamino-äthyl}]$ -piperazin gab. Diese Verbindung ließ sich mit Formaldehyd und Ameisensäure leicht zu VI methylieren. Die Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung wurde durch die Schmelzpunkte und den unveränderten Mischschmelzpunkt des p-Nitrophenolates aus beiden Proben bewiesen und damit zugleich die Konstitutionsformel VI festgelegt.

Übrigens hatten *Stewart* und *Turner*⁷ das Hydrochlorid von VI auf einem anderen unabhängigen Wege, nämlich durch Einwirkung von

⁷ *H. Stewart, R. Turner et al., J. org. Chemistry* **13**, 134 (1948).

Dimethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin auf N-Methyl-piperazin dargestellt und ebenfalls den von uns gefundenen Schmp. 263 bis 264° angegeben.

Nach unserer Ansicht hatten auch *Mann* und *Mukherjee* das Hydrochlorid von VI als Hauptbestandteil eines nicht völlig reinen Präparates in Händen. Denn sie geben selbst an, sie hätten ihr Hydrochlorid mit Lauge und Äther behandelt und aus diesem Ätherextrakt mit Jodmethyl das Di-jodmethylat VII erhalten.



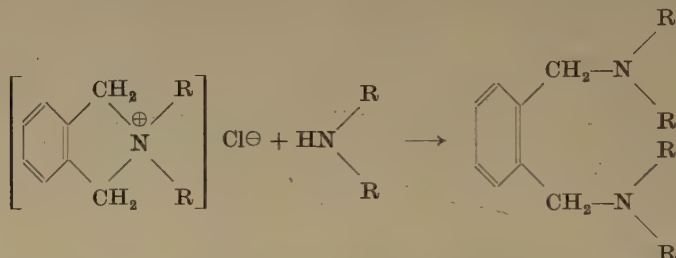
Nun lassen sich quaternäre Ammoniumsalze mit Kalilauge und Äther nicht als Basen in die Ätherlösung überführen. Diese Tatsache wird allgemein zur Trennung quaternärer Ammoniumverbindungen von Aminen herangezogen. Auch ein *Hofmann*-Abbau unter Abspaltung von Methanol ist in dieser Verbindungsklasse und bei den gewählten Versuchsbedingungen ausgeschlossen.

Es ist demnach schon nach den Versuchsergebnissen von *Mann* und *Mukherjee* selbst unmöglich, daß sie reines Chlormethylat V in Händen hatten, wie sie behaupten. Es muß sich vielmehr um VI gehandelt haben. Unter diesen Umständen erübrigt es sich, die Analyseergebnisse der britischen Autoren zu diskutieren.

Wir wollen nun einige Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus der durchgeführten Umsetzungen anstellen: Da wir aus Tri- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und Dimethylamin bei niederer Temperatur nebeneinander die N'-Monochlormethylate von N- $[\beta$ -Chloräthyl]-N'-methyl-piperazin (IV) und N- $[\beta$ -Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazin (V) als Hydrochloride erhalten haben, kann geschlossen werden, daß diese Verbindungen Zwischenprodukte für das bei 125° entstandene N- $[\beta$ -Dimethylaminoäthyl]-N'-methyl-piperazin (VI) sind. Also konnte VI nur durch Entmethylierung der quaternären Verbindung V bei erhöhter Temperatur entstanden sein. Es war anzunehmen, daß das im Überschuß vorhandene Dimethylamin dabei als Akzeptor für diese Methylgruppe wirkt und dementsprechend in äquivalenter Menge in Trimethylamin verwandelt wird. Wir konnten tatsächlich in den Mutterlaugen von VI nach der Trennung in sekundäre und tertiäre Amine mit p-Toluolsulfochlorid nach *Schotten-Baumann* Trimethylamin in 50%iger Ausbeute als Pikrat isolieren und durch den Mischschmp. mit einer Vergleichsprobe identifizieren. Weiterhin haben wir das Trimethylamin in diesen Mutter-

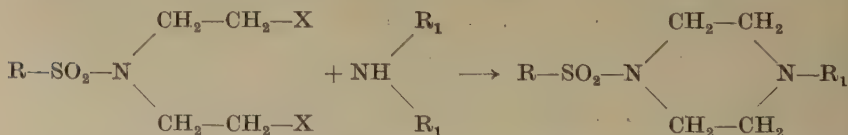
laugen nach der Methode von *Bertheaume* und *François*⁸ nachgewiesen. Wir haben uns natürlich vorher überzeugt, daß das zu den Versuchen verwendete Dimethylamin frei von Trimethylamin war.

Derartige Ummethylierungen quaternärer Ammoniumsalze mit sek. Aminen sind in der Literatur mehrfach beschrieben. Einer der ersten, der eine derartige Reaktion erwähnt hat, dürfte *Scholtz*⁹ mit folgendem Beispiel sein:



Später hat sich *v. Braun*^{10, 11} bei seinen grundlegenden Untersuchungen über die Stabilität stickstoffhaltiger Heterocyklen der Einwirkung sekundärer Amine auf quaternäre Salze bedient. Er beschrieb dabei die Reaktion von Diäthylamin und Piperidin mit Dialkylhalogeniden des N,N'-Dimethylpiperazins und stellte fest, daß keine Aufspaltung des Heterocyclus, sondern Abspaltung der beiden Methylgruppen der quaternären Verbindung unter Bildung tertiärer Amine eintrat.

Obwohl *v. Braun* diese Art des Abbaues als die mildeste Methode bezeichnete, um die Stabilität quaternärer Ringbasen zu untersuchen, hat sie niemals die ihrer Bedeutung entsprechende Darstellung in Zusammenfassungen und Lehrbüchern gefunden. In neuester Zeit verwendet sie die Société des Usines chimiques *Rhône-Poulenc*¹² für die Herstellung von substituierten Piperazinen.



Wir haben demnach die von *Mann* und *Mukherjee* falsch gedeutete Reaktionsfolge als weiteres Beispiel in eine allgemeine Reaktion eingeordnet, die wir als „*Braunschen* Abbau durch Umalkylierung“ bezeichnen möchten.

⁸ *L. Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen. Verlag Enke, Stuttgart 1914.

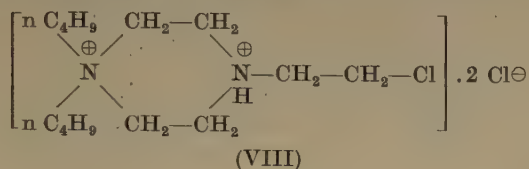
⁹ *M. Scholtz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 419 (1898).

¹⁰ *J. v. Braun*, *O. Gall* und *F. Zobel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 936 (1926).

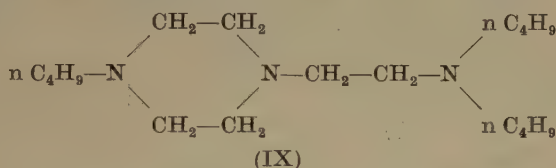
¹¹ *J. v. Braun*, *M. Kuhn* und *O. Gall*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2330 (1926); **60**, 339 (1927).

¹² Société des Usines chimiques *Rhône-Poulenc*, Ö. P. Nr. 166449 (Juli 1950).

Die Untersuchungen haben wir durch die Einwirkung von Di-n-butylamin auf Tri-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid erweitert und gefestigt. Hierbei wurde bei 50 bis 60° in guter Ausbeute das N'-Chlor-n-butylat des N-[β -Chloräthyl]-N'-n-butyl-piperazins (VIII) gebildet.



Wurde im Bombenrohr auf 140° erhitzt, erhielten wir N-[β -Dibutylamino-äthyl]-N'-butyl-piperazin (IX) und Tributylamin.



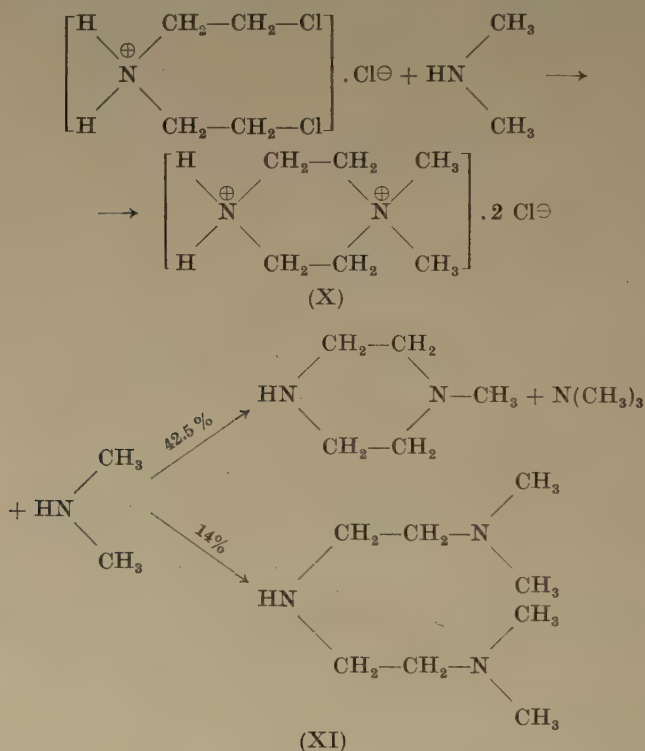
Die Ausbeute an diesen Verbindungen war allerdings viel geringer. Es blieb ein größerer Anteil als quaternäre Verbindung zurück. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen von *J. v. Braun*, daß die Haftfestigkeit von Alkylgruppen in quaternären Basen mit zunehmender Kohlenstoffzahl ansteigt.

Weiterhin bearbeiteten wir auch die Einwirkung von Dimethylamin auf Di[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid, da wir eine einfache Synthese für N-Methyl-piperazin suchten, das bisher nur in 2 Stufen aus Piperazin hergestellt werden konnte. Wie zu erwarten, erhielten wir bei 45° das Hydrochlorid des N-Methyl-piperazin-N-chlormethylates (X) in guter Ausbeute.

Neben dieser Verbindung wurden keine weiteren Reaktionsprodukte isoliert. Es ist daher anzunehmen, daß die Reaktion einheitlich verläuft. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß nach erfolgter Substitution eines Chloratoms im Di-[β -chloräthyl]-amin die Bildung der quaternären Verbindung X wesentlich schneller erfolgt als die Substitution des 2. Chloratoms unter Bildung von Bis-[β -dimethylamino-äthyl]-amin (XI).

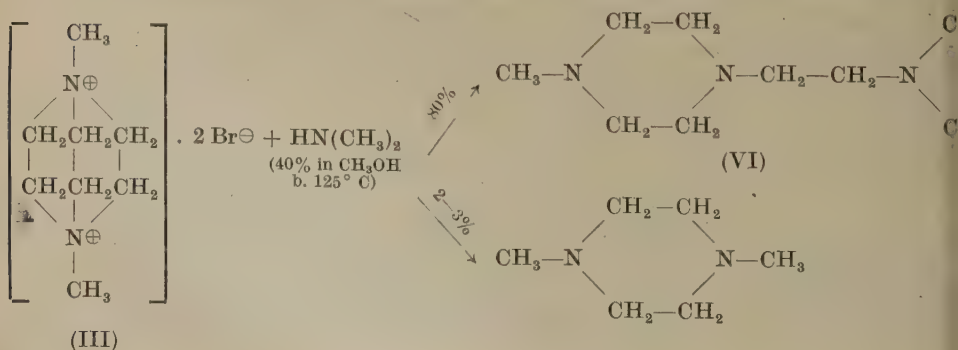
Wurde die Reaktion mit 5 Äquivalenten Dimethylamin bei 140° durchgeführt, erhielten wir 42,5% d. Th. Monomethylpiperazin. Daneben entstanden aber zirka 15% einer Base vom Sdp. 190 bis 195°, für die aus der Analyse des krist. p-Nitrophenolates die Formel $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3$ abgeleitet wurde.

Der Reaktionsverlauf kann auf folgende Weise formuliert werden:



Zirka 40% blieben bei dieser Reaktion vermutlich als quaternäre Verbindungen zurück.

Schließlich unterwarfen wir das Dibrommethylat des Triäthylenamins (III) dem *v. Braunschen* Abbau durch Umalkylierung. Zu diesem Zwecke wurde III mit 5 Äquivalenten Dimethylamin auf 125° erhitzt. In überwiegender Hauptmenge wurde hierbei das Hydrochlorid des



N-[β -Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazins (VI) erhalten und mit der auf zwei anderen Wegen dargestellten Verbindung als p-Nitrophenolat identifiziert. Damit wurde für die Verbindung VI noch eine weitere Synthese beschrieben.

Dieser Abbau von III beinhaltet aber auch einen Konstitutionsbeweis für das Triäthylendiamin selbst.

J. v. Braun konnte das N,N'-Dimethylpiperazin-di-chlormethylat durch Erhitzen mit sekundären Aminen nicht aufspalten. Vergleichen wir damit das Verhalten des Triäthylendiamin-dibrommethyldates, so sehen wir, daß dieses Ringsystem bedeutend instabiler ist. Wir können es der von *J. v. Braun* aufgestellten Stabilitätsreihe stickstoffhaltiger Heterocyclen als bisher instabilste Verbindung anfügen.

Mann und *Mukherjee* haben sowohl die Verbindung IV als auch die Verbindung, der sie die Konstitutionsformel V zuschrieben, dem thermischen Abbau unterworfen und wollen in beiden Fällen Hexa-äthylentetramin (II), im letzteren auch Triäthylendiamin (I) erhalten haben.

Weil bezüglich der Verbindung V keinerlei Übereinstimmung unserer experimentellen Befunde mit den Angaben der englischen Autoren besteht, haben wir uns bisher nur mit der Untersuchung des thermischen Abbaues der Verbindung IV beschäftigt. *Mann* und *Mukherjee* verwandelten das Produkt der thermischen Zersetzung von IV in das Pikrat und erhielten eine Verbindung vom Zersp. 277°, die sie als Tetrapikrat des Hexaäthylentetramins bezeichneten. Uns gelang es nicht, das reine Pikrat direkt aus der Lösung des Reaktionsproduktes zu isolieren. Daher zogen wir die bewährte Trennung der tertiären Amine von den übrigen durch Benzoylierung nach *Schotten-Baumann* heran. Aus der Fraktion der benzoylierten Amine isolierten wir das Dibenzoyl-piperazin und identifizierten diese Verbindung durch Schmp. und Mischschmp. Die Hauptmenge der Basen war aber nach der Benzoylierung noch säurelöslich und mußte daher tertiäre Aminogruppen enthalten. Dieser Anteil wurde in das Pikrat verwandelt und lieferte durch mehrmaliges Umkristallisieren Nadeln vom Zersp. 277 bis 280°. Bei gleichem Reaktionsweg und gleichem Zersp. des erhaltenen Produktes ist die Annahme gerechtfertigt, daß wir die gleiche Verbindung wie *Mann* und *Mukherjee* in Händen hatten. Nun wird in der Literatur für das Dipikrat des N,N'-Dimethyl-piperazins der Zersp. 280° angegeben. Die Unterschiede der Analysenwerte für diese Verbindung und für das Tetrapikrat des Hexaäthylentetramins sind nur gering. Trotzdem stimmten unsere Analysen besser auf die erstere Verbindung. Die Mischung des beim Abbau erhaltenen Pikrates mit dem Pikrat von N,N'-Dimethyl-piperazin zersetzte sich bei gleicher Temperatur wie die Komponenten. Hier muß jedoch grundsätzlich bemerkt werden, daß das Ausbleiben einer Depression bei Zersetzungspunkten von Mischungen keine Beweiskraft für die Identität

der Mischungskomponenten hat, besonders wenn es sich um sehr hoch liegende Zersetzungspunkte von Pikraten handelt. Diese Feststellung scheint uns wichtig, weil *Mann* und *Mukherjee* in ihrer Arbeit mehrfach Identifizierungen durch Mischzersetzungspunkte vornahmen. Es ist aber prinzipiell nötig, zur sicheren Identifizierung von Basen solche Salze herzustellen, die ohne Zersetzung schmelzen. Als geeignete Säuren haben sich für die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen (Piperazin, Triäthylendiamin, N-[β -Dimethylaminoäthyl]-N'-methyl-piperazin usw.) das p-Nitrophenol, für andere (N-Methylpiperazin, N,N'-Dimethylpiperazin, Tetramethyl-diäthylentriamin usw.) das 2,4-Dinitrophenol als gut geeignet erwiesen.

Wir verwandelten dementsprechend das aus dem thermischen Abbau erhaltene Pikrat in das 2,4-Dinitrophenolat und identifizierten dieses durch Schmp. und Mischschmp. als Derivat des N,N'-Dimethyl-piperazins.

Unserem Befunde, daß die Verbindung IV beim thermischen Abbau N,N'-Dimethyl-piperazin gibt und nicht Hexaäthylentetramin (II), stand nur mehr die Molekulargewichtsbestimmung entgegen, die die britischen Autoren mit dem quaternären Brommethylat ihrer Abbaubase ausgeführt hatten. *Mann* und *Mukherjee* gingen von der Annahme aus, daß das Tetrabrommethylat des Hexaäthylentetramins in wäßriger Lösung vollständig in 5 Ionen zerfällt und folglich bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung ein scheinbares Molekulargewicht von mindestens 120,8 ergeben müßte. Als gefundene Werte geben sie 121 bis 128 an und sehen darin den Beweis, daß sie Hexaäthylentetramin erhalten hätten.

In den uns zugänglichen Tabellenwerken fanden wir zwar keine Zahlenangaben über das kryoskopische Verhalten von Salzen mit zwei oder mehreren quaternären Stickstoffen, doch schien es uns als unwahrscheinlich, daß ein Salz mit vier derartigen Gruppen in der von *Mann* und *Mukherjee* gewählten Konzentration noch die *Debye-Hückel*-Beziehung streng erfüllen sollte. Wir untersuchten demnach das Verhalten des Dibrommethylates des N,N'-Dimethyl-piperazins bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode. Diese Verbindung müßte in 3 Ionen zerfallen und nach der Ansicht von *Mann* und *Mukherjee* ein scheinbares Molekulargewicht von 103 geben. Unsere Werte lagen aber bei 144 bis 146. Das heißt, daß bei den in der Arbeit von *Mann* und *Mukherjee* gegebenen Konzentrationen bereits ein zirka 40% höheres scheinbares Molekulargewicht gefunden wird, als sich in extrem verdünnten Lösungen erwarten ließ.

Wir vertreten die Meinung, daß Hexaäthylentetramin, das seit *Harries* oftmals in der Literatur genannt wurde, noch nie isoliert und eindeutig beschrieben worden ist. Wir hoffen, in einer späteren Mitteilung diese Frage ausführlich behandeln zu können.

Für das Dibrommethylat des Triäthylendiamins, das bei einem Zerfall in drei Ionen ein scheinbares Molekulargewicht von 100,6 geben sollte, gaben *Mann* und *Mukherjee* Werte zwischen 102 und 110 an.

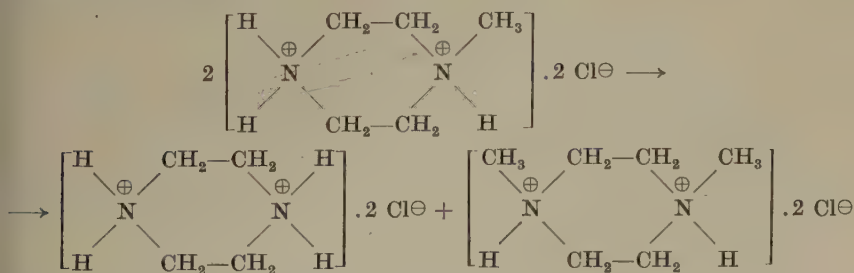
Unsere gefundenen Werte lagen bei deutlicher Konzentrationsabhängigkeit *wesentlich* höher, nämlich zwischen 126 und 138. Wir stellten auch an diesem Beispiel fest, daß die Methode der britischen Autoren zu falschen Resultaten führte.

Über den Reaktionsverlauf der thermischen Zersetzung der Verbindung IV können wir nur Vermutungen anstellen. Daß wir Piperazin und Dimethylpiperazin im Reaktionsprodukt nachweisen konnten, zeigt, daß die β -Chloräthylgruppe in IV leicht abgespalten werden kann.

Die gleiche Abspaltung ist auch teilweise bei der Synthese des Triäthylendiamins aus Tri- $[\beta$ -chloräthyl]-ammoniumchlorid und Ammonchlorid eingetreten und hat auch dort zur Bildung von Piperazin geführt.

Wir können heute leider noch keine Aussage machen, in welcher Form diese Chloräthylgruppe austritt. Daß ihre Abspaltung bevorzugt ist, läßt sich in Analogie zu den Ergebnissen von *Ingold* und Mitarbeitern¹³ bringen, die feststellten, daß beim *Hofmann*-Abbau *quaternärer* Ammoniumbasen der β -Chloräthylrest am leichtesten, β -Oxyäthyl- und β -Aminoäthylreste mit abnehmender Leichtigkeit abgesprengt werden, während der *n*-Propylrest große Stabilität aufweist. Der Grad der Abspaltbarkeit folgt dort also der Elektronenaffinität des β -Substituenten.

Die Bildung von Dimethylpiperazin bei der thermischen Spaltung von IV können wir uns eventuell als eine sich dann anschließende „Umalkylierung“ zwischen quaternärem und sekundärem Stickstoff im N-Methyl-piperazin-N-chlormethylat (X) vorstellen, die möglicherweise intermolekular verläuft. Schwieriger ist es, die Abspaltung der N-Methylgruppe unter Bildung von Piperazin bei dieser Reaktion zu erklären. Es muß erst experimentell geprüft werden, ob Umalkylierungen im Sinne der Reaktion



in der Piperazinreihe möglich sind.

¹³ W. Hanhart und C. K. Ingold, J. chem. Soc. London 1927, 997; 1928, 3125.

Experimenteller Teil.

Triäthylendiamin (I) aus Tri- $[\beta$ -chloräthyl]-ammoniumchlorid und Ammoniumchlorid.

10,0 g trockenes Tri- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und 2,5 g Ammoniumchlorid wurden fein gepulvert, vermennt und in einem Kölbehen, das ein mit einem Chlorkalziumrohr verschlossenes Steigrohr trug, im Metallbad langsam erhitzt. Bei zirka 150° begann die Mischung zu schmelzen und bei 220° setzte die Entwicklung von HCl ein. Die Temp. des Metallbades wurde langsam auf 270° gesteigert und dann zirka 1,5 Stdn. bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung konstant gehalten. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte braune Schmelze in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in verd. Salzsäure aufgefangen und hinterließ beim Abdampfen 5,75 g eines farblosen, kristallisierten Rückstandes. Dieser wurde in wenig Wasser gelöst, in einem Scheidetrichter mit der Lösung von 22,0 g Benzoylchlorid in 120 ccm Benzol überschichtet und unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln solange portionenweise mit 1,5 n-NaOH versetzt, bis die wäßr. Phase dauernd gegen Phenolphthalein alkalisch blieb. Nun wurde 2 n-HCl bis zur kongosauren Reaktion zugesetzt. Die Benzolschicht wurde abgetrennt und die wäßr. Lösung mehrmals mit Benzol und anschließend mit Äther ausgeschüttelt.

Die wäßr. Phase wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, wobei wieder verd. Salzsäure vorgelegt war. Das Destillat wurde auf zirka 20 ccm eingengt, mit zirka 40% Kaliumhydroxyd versetzt und 7mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit wasserfreiem Natriumkarbonat getrocknet und mit einer konz. Ätherlösung von 1,8 g p-Nitrophenol versetzt. Das p-Nitrophenolat des Triäthylendiamins fiel in gelben Nadeln aus und zeigte als Rohprodukt schon den Schmp. 184 bis 185°¹⁴, der durch Umkristallisieren aus absol. Alkohol nicht mehr verändert wurde. Ausbeute 1,76 g (11,4% d. Th.).

Die Benzolauszüge, die die Benzoylverbindungen von nicht tertiären Aminen enthielten, wurden vereint, zur Entfernung von freier Benzoesäure mehrmals mit Sodalösung ausgeschüttelt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 40%iger Kalilauge 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die in Freiheit gesetzten Basen mit Wasserdampf in vorgelegte verd. Salzsäure destilliert. Das saure Destillat wurde eingedampft und der Rückstand nach Zugabe von 50%iger Kalilauge 5mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden in üblicher Weise mit p-Nitrophenol gefällt. Die Fällung wurde 5mal aus absol. Alkohol umkristallisiert und gab endlich 0,15 g rhombische Kristalle vom Schmp. 143 bis 145°. Mischschmp. mit dem p-Nitrophenolat des Piperazins ohne Depression.

Triäthylendiamin-hydrochlorid. 2,4 g Triäthylendiamin-p-nitrophenolat wurden mit 10 ccm 15%iger Salzsäure versetzt, ausgeäthert und die wäßr.

¹⁴ Alle in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden im Schmelzpunktsapparat nach *Kubiczek* und *Schrecker*, Chem. Fabrik 12, 54 (1939). Ref. Chem. Zbl. 1939 I, 2036, bestimmt und sind daher korrigiert. Die Substanz wurde in offenen Kapillaren bei einer Temperatursteigerung von zirka 3° pro Min. in der Nähe des Zersp. erhitzt, während das Vorheizen schneller erfolgte.

Lösung zur Trockne gedampft. Der krist. Rückstand wurde 2mal aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser umkristallisiert. Zersp. 310 bis 311°.

Triäthylendiamin-2,4-dinitrophenolat. Die Ätherlösung der Base wurde mit einer Ätherlösung von 2,4-Dinitrophenol versetzt und der Niederschlag 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 159°.

$C_6H_{12}N_2 \cdot 2 C_6H_4O_5N_2$. Ber. N 17,49. Gef. N 17,77, 17,78.

Triäthylendiamin-di-brommethylat (III).

a) *Aus Triäthylendiamin · 2 HCl und Brommethyl.* 0,20 g Triäthylendiamin-hydrochlorid wurden in 5 cem Methanol und 15 Tropfen Wasser gelöst, mit 0,3 g frisch gefälltem Silberoxyd auf der Schüttelmaschine 2 Stdn. geschüttelt und die Lösung in ein Bombenrohr filtriert. Unter Kühlung wurden 2,0 g Brommethyl zugesetzt und anschließend 5 Stdn. auf 70° erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand 2mal aus Alkohol unter geringem Wasserzusatz umkristallisiert. Ausbeute 0,20 g, Zersp. 295 bis 297°.

b) *Aus N,N'-Dimethyl-piperazin und Äthylensbromid.* 4,15 g N,N'-Dimethyl-piperazin, 6,8 g Äthylensbromid und 10,0 g Äthylenglykol wurden in einem mit Steigrohr und Chlorkalziumverschluß versehenen Kölbchen im Wasserbad langsam erhitzt und 1,5 Stdn. auf 100° gehalten. Die Lösung gab beim Abkühlen einen Kristallkuchen. Dieser wurde 2mal mit je 20 cem absol. Alkohol verrieben, abgesaugt und mit absol. Alkohol gewaschen. Farblose Kristalle, Zersp. 296 bis 298°. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol konstanter Zersp. 298 bis 300°. Ausbeute 7,60 g (70% d. Th.).

$C_8H_{18}N_2Br_2$. Ber. C 31,81, H 6,01, N 9,27, Br 51,36.

Gef. C 31,65, H 6,11, N 9,24, Br 51,63.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen:

1. Versuch:	Einwaage	0,1547 g	ΔT	0,156°
	Lösungsmittel	15,0 g H_2O	Molgewicht	124,6
2. Versuch:	Einwaage	0,3120 g	ΔT	0,301°
	Lösungsmittel	15,0 g H_2O	Molgewicht	131,3
3. Versuch:	Einwaage	0,4794 g	ΔT	0,436°
	Lösungsmittel	15,0 g H_2O	Molgewicht	137,9

Triäthylendiamin (I) aus dem Di-brommethylat (III).

1,0 g III wurde in eine starkwandige Eprouvete gebracht, diese mit einem Bausch Glaswolle locker verschlossen und hierauf im rechten Winkel ein als Kühlfalle dienendes U-Rohr angeschmolzen. Das Rohr mit der locker ausgebreiteten Substanz wurde in einem Luftbad erhitzt, die Kühlfalle mit CO_2 -Aceton gekühlt, während der ganze Apparat an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen war. Bei der Luftbadtemp. von 230 bis 240° begann die Gasentwicklung und der Druck im Apparat stieg von anfangs 0,001 Torr bei laufender Pumpe auf 0,4 Torr an. Gleichzeitig schieden sich in der Kühlfalle farblose Kristalle ab. Die Erhitzung wurde bei 260° solange fortgesetzt, bis der Druck wieder auf 0,001 Torr gesunken war. Die Kristalle wurden nach Abschneiden der Kühlfalle in Äther gelöst und durch Zugabe von p-Nitrophenol in das kristallisierte p-Nitrophenolat verwandelt, das als Rohprodukt bei 184°, nach dem Umkristallisieren aus absol. Alkohol

bei 184 bis 185° schmolz. Der Mischschmp. mit Triäthylendiamin-p-nitrophenolat gab keine Depression. Ausbeute 0,90 g (70% d. Th.).

Die erwähnten vergeblichen Versuche, die Zersetzung des Dibrommethylates III durch Erhitzen mit Phosphorsäure zu erreichen, wurden so ausgeführt, daß jeweils 0,3 g Substanz in 3 ccm sirupöser Phosphorsäure ($d = 1,75$) in offener Epruvette im Metallbad auf a) 260° und b) 320° erhitzt und 10 Min. bei dieser Temp. gehalten wurden. Entwicklung von HBr, aber keine Spaltung der quaternären Phosphate; denn die wäßr. Lösung der Schmelze gab nach Zusatz von hinreichend Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf keine flüchtigen Basen.

Hydrochloride des N-[β -Chloräthyl]-N'-methyl-piperazin-N'-chlor-methylates (IV) und N-[β -Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazin-N'-chlor-methylates (V) aus Tri-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid und Dimethylamin bei 45°.

15,0 g Tri-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid, 10,0 ccm Methanol und 10,0 g Dimethylamin wurden in einem Jenaer Glasautoklaven 100 Min. im Wasserbad auf 45° erwärmt und anschließend unter Druck 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die Verbindung V schied sich als fein kristallisierter Niederschlag ab, der abgesaugt und 2mal aus Alkohol umkristallisiert wurde. Zersp. 305 bis 307°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 12 Torr über P_2O_5 zur Gewichtskonstanz gebracht. Trocknen bei 140° und 12 Torr führte zur Zersetzung.

$C_{10}H_{26}N_3Cl_3 \cdot 2 H_2O$. Ber. C 36,31, H 9,14, N 12,70, Cl 32,15.

Gef. C 36,88, H 8,55, N 12,22, Cl 32,68.

Filtrat und Waschalkohol von V wurden vereinigt, trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, im Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand 4mal aus Alkohol umkristallisiert. Verbindung IV kristallisiert in farblosen Nadeln vom Zersp. 260 bis 262°.

Die Analysensubstanz wurde bei 12 Torr und 110° getrocknet.

$C_8H_{19}N_2Cl_3$. Ber. C 38,48, H 7,67, N 11,22.

Gef. C 38,29, H 7,78, N 10,99.

N-[β -Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazin (VI).

7,5 g Tri-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid wurden mit 46 ccm einer 40%igen methylalkohol. Lösung von Dimethylamin, die durch Wägen und Mischen der gekühlten Komponenten hergestellt worden war, im Bombenrohr unter Schütteln auf 125° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit HCl gesättigt. Das Hydrochlorid des N-[β -Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazins fiel als farbloser Niederschlag aus und wurde abgesaugt. Beim Verdünnen des Filtrates durch das Waschen des Niederschlages mit Methanol fielen wieder beträchtliche Mengen Hydrochlorid aus, die ebenfalls abgesaugt und nach Identifizierung mit der ersten Fällung vereinigt wurden. Rohausbeute des Trihydrochlorides von VI: 8,2 g (92% d. Th.). Zersp. 262 bis 263°. Dieses Rohprodukt wurde 3mal aus Äthylalkohol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln, Zersp. 265 bis 266°. Die Analysensubstanz wurde bei 12 Torr und 140° über P_2O_5 getrocknet.

$C_9H_{21}N_3 \cdot 3 HCl$. Ber. C 38,79, H 8,45, N 14,96, Cl 37,80.

Gef. C 38,48, H 8,54, N 15,38, Cl 37,60.

38,81, 8,71 15,47 37,95.

N-[β-Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazin-p-Nitrophenolat.

Das Hydrochlorid VI wurde in wenig Wasser gelöst, mit 50%iger Kalilauge versetzt und die Base ausgeäthert. Durch Zugabe von p-Nitrophenol zu dieser Ätherlösung fielen gelbe Nadeln aus, die aus absol. Alkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 142 bis 142,5°.

$C_9H_{21}N_3 \cdot 3 C_6H_5O_3N$. Ber. C 55,08, H 6,16, N 14,27.

Gef. C 55,16, 55,14, H 6,17, 6,09, N 14,30, 14,19.

N-[β-Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazin-2,4-Dinitrophenolat.

Durch Füllen der Ätherlösung der Base VI mit einer Ätherlösung von 2,4-Dinitrophenol und Umkristallisieren aus Alkohol. Gelbe Nadeln, Schmp. 164,5 bis 166°.

Trimethylamin aus den Mutterlaugen des Hydrochlorides von VI.

Die Filtrate des Hydrochlorides von VI wurden am Wasserbad zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Chloroform ausgezogen und die filtrierte Lösung eingedampft. Rückstand 31,0 g. 4,0 g davon wurden in 40 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz anteilsweise 120 ccm 10%ige Natronlauge sowie 14,0 g p-Toluolsulfochlorid zugegeben. Insgesamt wurde 1 Std. bei — 20° gerührt, hierauf auf + 10° erwärmt und unter fortgesetztem mechanischen Rühren 5mal je 0,5 g p-Toluolsulfochlorid eingetragen. Nach Zugabe von Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion wurden die tertiären Amine mit Wasserdampf abdestilliert und in vorgelegter verd. Salzsäure aufgefangen. Diese saure Lösung wurde am Wasserbad abgedampft, der Rückstand in 40 ccm Wasser gelöst, mit 10 g Natriumacetat versetzt (pH 6 bis 7), neuerlich mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Durch Eindampfen dieser Lösung wurden 0,30 g Rückstand erhalten. Die durch Behandeln mit Natronlauge und Äther erhaltene Ätherlösung der tertiären Basen gab 0,52 g Pikrat des Trimethylamins (45% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Benzol: Schmp. 218 bis 220°. Mischschmp. mit Trimethylaminpikrat unverändert.

N-[β-Dimethylamino-äthyl]-piperazin aus N-[β-Chloräthyl]-piperazin und Dimethylamin.

1,80 g N-[β-Chloräthyl]-piperazin wurden mit 12 ccm Methanol und 4,1 g Dimethylamin im Bombenrohr unter Schütteln 6 Stdn. auf 125° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung mit HCl gesättigt. Beim Verdünnen mit Methanol schieden sich Kristalle aus, die abgcsaugt und mit Methanol gewaschen wurden. Rohausbeute 2,0 g.

Zur Charakterisierung wurde eine Probe dieses Hydrochlorides mit Natriumpikratlösung in das Pikrat verwandelt. Dieses wurde 2mal aus Wasser und 2mal aus Dioxan umkristallisiert. Zersp. 243 bis 244°.

$C_8H_{19}N_3 \cdot 3 C_6H_5O_7N_3$. Ber. C 36,97, H 3,34, N 19,90.

Gef. C 37,23, 37,27, H 3,54, 3,53, N 19,75.

N-[β -Dimethylamino-äthyl]-*N'*-methyl-piperazin (VI) aus *N*-[β -Dimethylamino-äthyl]-piperazin nach Eschweiler.

1,20 g rohes *N*-[β -Dimethylamino-äthyl]-piperazin-hydrochlorid wurden mit 1,2 ccm 40%igem Formalin und 7,0 ccm 96%iger Ameisensäure 3 Stdn. am Wasserbad bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde nach jeweiligem Zusatz von konz. Salzsäure 3mal im Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand der Hydrochloride wurde 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,40 g, Zersp. 257 bis 258°.

Zur Identifizierung wurde diese Verbindung in bekannter Weise (siehe oben) in das *p*-Nitrophenolat verwandelt und dieses 2mal aus absol. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 138 bis 140°. Der Mischschmp. mit dem früher erhaltenen *p*-Nitrophenolat von VI lag bei 140 bis 141°. Die Verbindungen waren identisch.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 55,08, H 6,16, N 14,27.

Gef. C 55,09, 55,26, H 6,04, 6,05, N 14,25, 14,32.

N-[β -Chloräthyl]-*N'*-*n*-butyl-piperazin-*N'*-chlor-*n*-butylat $\cdot \text{HCl}$ (VIII) aus *Tri*-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid und *Di*-*n*-butylamin¹⁵.

2,50 g *Tri*-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen in 2,5 ccm Methanol sowie 5,0 g *Di*-*n*-butylamin warm gelöst und am siedenden Wasserbad 1 Std. erhitzt. Nach 20 Min. schieden sich aus der vorher homogenen Lösung Kristalle ab. Nach dem Erkalten wurden diese abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Zersp. 294°. Sie erwiesen sich als Hydrochlorid des *Di*-*n*-butylamins, was durch das Verwandeln einer Probe in das Pikrat vom Schmp. 59° und dessen Mischschmp. bewiesen wurde.

Das Filtrat des Hydrochlorids wurde nun mit HCl gesättigt. Da aber so keine Kristallabscheidung erreicht werden konnte, wurde am Wasserbad zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Chloroform gewaschen. Man erhielt so 3,05 g in kaltem Chloroform unlösliches kristallisiertes Rohprodukt, das aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform umkristallisiert wurde und dann den Zersp. von 278° zeigte.

Die Analysensubstanz wurde bei 100° und 12 Torr über P_2O_5 zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 47,86, H 9,40, N 7,98, Cl 30,31.

Gef. C 47,57, 47,46, H 9,12, 9,29, N 8,13, Cl 30,64.

N-[β -*Di*-*n*-butylamino-äthyl]-*N'*-*n*-butyl-piperazin (IX).

2,40 g *Tri*-[β -chloräthyl]-ammoniumchlorid wurden mit 15 ccm Methanol und 18,0 g Dibutylamin im Bombenrohr unter Schütteln 6 Stdn. auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt kristallisiert beim Erkalten nicht und wurde daher mit konz. Natronlauge versetzt und 4mal ausgeäthert. Die Ausbildung einer in der wäßr. und der Ätherphase unlöslichen 3. Phase zeigte, daß noch quaternäre Verbindungen vorhanden waren. Die vereinigten Ätherauszüge wurden getrocknet, eingedampft und der Rückstand fraktioniert destilliert.

¹⁵ Die Verfasser danken Frl. P. Kaufmann für die Ausführung der Versuche mit Dibutylamin.

1. Fraktion: Sdp.₇₆₀ bis 155°,
2. Fraktion: Sdp.₇₆₀ bis 250°, 0,5 g,
3. Fraktion: Sdp.₃₅ 213°, 0,95 g.

Die 3. Fraktion enthielt die Verbindung IX. Sie wurde in absol. Alkohol gelöst und mit absol. alkohol. Salzsäure angesäuert (Kongopapier), wozu 2,5 ccm 5,5 n-HCl verbraucht wurden. Nach Ätherzusatz schieden sich Kristalle ab, die aus Alkohol-Äther umkristallisiert wurden. Schmp. 181° (Kofler).

Analysensubstanz bei 100° und 12 Torr über P₂O₅ getrocknet.

C₁₈H₃₉N₃ · 3 HCl. Ber. C 53,12, H 10,40. Gef. C 52,61, H 10,71.

2,4-Dinitrophenolat von IX. Durch Füllen der Base mit 2,4-Dinitrophenol in Ätherlösung und Umkristallisieren aus verd. Alkohol, Schmp. 58 bis 60°.

C₁₈H₃₉N₃ · 3 C₆H₄O₅N₂. Ber. C 50,89, H 6,04, N 14,85.

Gef. C 51,08, H 6,34, N 14,19.

Zur Isolierung des Tri-n-butylamins wurde die 2. Fraktion mit 5,0 ccm Wasser, 6 ccm 10%iger Natronlauge und 1,5 g p-Toluolsulfochlorid 1 Std. gerührt, hierauf mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in verd. Salzsäure aufgefangen. Nach dem Ausäthern des sauren Destillats wurde eingedampft, in Wasser gelöst und mit einer Natriumpikratlösung versetzt. Das ausgefällte Pikrat wurde wiederholt aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 101° (Kofler). Der Mischschmp. mit dem aus reinem Tributylamin hergestellten Pikrat vom Schmp. 106 bis 108° (Kofler) lag bei 105°.

Aus der 1. Fraktion ließ sich auf die gleiche Weise ebenfalls Tributylamin als Pikrat isolieren.

N-Methyl-piperazin-N-chlormethylat · HCl (X).

10,0 g Di-[β-chloräthyl]-ammoniumchlorid wurden mit 10 ccm Methanol und 7,5 g Dimethylamin in einem Jenaer Glasautoklaven 7 Stdn. auf 45 bis 50° erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand aus absol. Alkohol umkristallisiert. Rohausbeute 9,4 g (83% d. Th.), Zersp. 210 bis 212°, nach weiterem 3maligen Umkristallisieren aus absol. Alkohol, Zersp. 216°. Zur Analyse bei 20° und 12 Torr über P₂O₅ zur Gewichtskonstanz getrocknet.

C₆H₁₆N₂Cl₂ · H₂O. Ber. C 35,13, H 8,85, N 13,65, Cl 34,57.

Gef. C 35,20, 34,99, H 8,63, 8,67, N 13,42, Cl 33,98.

Analysensubstanz bei 140° und 12 Torr über P₂O₅ getrocknet.

C₆H₁₆N₂Cl₂. Ber. N 14,97, Cl 37,88. Gef. N 14,72, 14,80, Cl 37,50, 37,71.

2,4-Dinitrophenolat von X. Das Chlorid wurde in wenig heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenolnatrium versetzt. Beim Abkühlen lange Nadeln, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 186°.

C₁₈H₂₂O₁₀N₆. Ber. C 44,82, H 4,59. Gef. C 45,01, 44,98, H 4,57, 4,61.

Die Mutterlaugen von X wurden eingedampft, fraktioniert aus absol. Alkohol umkristallisiert und so 3 Fraktionen erhalten. Jede derselben wurde

mit wäßr. Lauge behandelt und ausgeäthert, um einen eventuellen Gehalt an sekundären oder tertiären Basen festzustellen. Außer Dimethylamin, das als 2,4-Dinitrophenolat vom Schmp. 187 bis 188° erkannt wurde, wurden keine derartigen Basen nachgewiesen.

N-Methyl-piperazin und sym. Tetramethyl-di-äthylen-triamin (XI) aus Di-[β-chloräthyl]-ammoniumchlorid und Dimethylamin.

7,5 g Di-[β-chloräthyl]-ammoniumchlorid wurden mit 30 ccm Methanol und 20,0 g Dimethylamin im Bombenrohr eingeschlossen und zunächst 1,5 Stdn. auf 45° und hierauf 15 Stdn. unter Schütteln auf 145° erhitzt. Das überschüssige Dimethylamin wurde darauf in einem Fraktionierkolben abdestilliert, bis das Thermometer eine Dampftemp. von 63° zeigte. Der Rückstand wurde in verd. Salzsäure gelöst und die Lösung am Wasserbad eingedampft. Zum Rückstand wurde konz. Kalilauge zugefügt und die Basen im Extraktionsapparat erschöpfend extrahiert. Der Ätherauszug wurde über Ätzkali getrocknet, der Äther abgedampft und die Basen in einem 50-ccm-Baroni-Kolben fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf destillierte die Hauptfraktion bei 133 bis 137° und 740 Torr. Ausbeute 1,78 g (42,5% d. Th.).

Eine weitere Fraktion destillierte bei 193 bis 195° und betrug 0,68 g (14,0% d. Th.).

Eine Probe der Hauptfraktion — 0,9 g — wurde in alkohol. Lösung mit 3,5 g 2,4-Dinitrophenol in 10 ccm heißem Alkohol versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Dinitrophenolat in Nadeln aus. Schmp. 210 bis 212°, nach Umkristallisieren aus Alkohol und aus Aceton Schmp. 214°. Mischschmp. mit N-Methylpiperazin-dinitrophenolat gab keine Depression.

$C_5H_{12}N_2 \cdot 2 C_6H_4O_5N_2$. Ber. C 43,54, H 4,29.

Gef. C 43,72, 43,73, H 4,14, 4,26.

Die Fraktion von 193 bis 195° wurde in absol. Alkohol gelöst und mit HCl das Hydrochlorid gefällt. Dieses war in siedendem Alkohol schwer löslich und wurde durch Absaugen der heißen Lösung isoliert. Die Kristalle wurden in wenig Wasser gelöst und mit der ber. Menge 2,4-Dinitrophenolnatriumlösung gefällt. Das Dinitrophenolat wurde 3mal aus Wasser und 3mal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 143°.

Die Analysensubstanz wurde bei 60° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_8H_{21}N_3 \cdot 3 C_6H_4O_5N_2$. Ber. C 43,88, H 4,67, N 17,71.

Gef. C 43,98, H 4,62, N 17,65.

N-[β-Dimethylamino-äthyl]-N'-methyl-piperazin (VI) aus Triäthylendiamin-di-brommetholat (III) und Dimethylamin.

4,0 g der Verbindung III wurden mit 10 ccm Methanol und 8,0 g Dimethylamin im Bombenrohr unter Schütteln vorerst 1 Std. auf 40° und dann 7 Stdn. auf 125° erhitzt. Hierauf wurde in die Lösung unter Kühlung HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Das Hydrochlorid fiel in farblosen Kristallen aus, deren Fällung durch Zusatz von Methanol vervollständigt wurde. Rohausbeute 3,25 g (88% d. Th.). Zersp. 258 bis 260°.

Das Hydrochlorid wurde in üblicher Weise (siehe oben) in das p-Nitrophenolat verwandelt, dessen Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol

bei 141 bis 142° lag. Mischschmp. mit den nach den früher beschriebenen Wegen erhaltenen Präparaten gab keine Depression. Die Mutterlaugen des Hydrochlorids VI wurden am Wasserbad zur Trockne verdampft und in der schon früher beschriebenen Weise mit Benzoylchlorid nach *Schotten-Baumann* in tertiäre und andere Amine getrennt. Aus der Fraktion der tertiären Amine wurde ein Dinitrophenolat isoliert, dessen Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 215 bis 216° lag und das mit N,N'-Dimethyl-piperazin-2,4-Dinitrophenolat keine Depression des Schmp. zeigte.

Thermische Zersetzung des Hydrochlorids von N-[β-Chloräthyl]-N'-methyl-piperazin-N'-chlormethylat (IV).

2,77 g der sorgfältig getrockneten Verbindung IV wurden in einem mit Steigrohr und Chlorkalziumverschluß versehenen Rundkölbchen im Metallbad langsam auf 270° (Badtemp.) erhitzt und 20 Min. auf dieser Temp. gehalten. Die erkaltete Schmelze wurde mit 40 ccm siedendem Alkohol extrahiert, heiß filtriert und das Filtrat auf zwei Arten verarbeitet.

a) Die Hälfte des Filtrates wurde mit alkohol. Pikrinsäure vollständig gefällt, die Rohpikrate abgesaugt und aus 30%igem Alkohol 5mal umkristallisiert. Der bereits nach der 2. Kristallisation gefundene Zersp. von 252 bis 257° konnte nicht erhöht werden.

b) Die 2. Hälfte des alkohol. Filtrates wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das in vorgelegter verd. Salzsäure aufgenommene Destillat wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit einer Lösung von 3,0 ccm Benzoylchlorid in 25 ccm Benzol überschichtet und unter Kühlung und Schütteln portionenweise mit 1 n-NaOH versetzt, bis die Lösung dauernd alkalisch (Phenolphthalein) blieb. Jetzt wurde angesäuert und die Benzollösung abgetrennt. Es wurde mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten Benzollösungen mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde der Rückstand mit Äther extrahiert und der unlösliche Anteil aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 192 bis 194°, Mischschmp. mit Dibenzoylpiperazin unverändert. Die saure wäßr. Lösung wurde ausgeäthert, mit Natronlauge versetzt und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen, eingedampft und mit Natriumpikratlösung versetzt. Die kristallisierten Pikrate wurden aus 30%igem Alkohol bis zum konstanten Zersp. 276 bis 278° umkristallisiert. Feine Nadeln, Ausbeute 1,05 g (31% d. Th.).

Dipikrat von N,N'-Dimethylpiperazin: $C_6H_{14}N_2 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$.

Ber. C 37,76, H 3,52, N 19,57.

Tetrapikrat der Verbindung II: $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 4 C_6H_3O_7N_3$.

Ber. C 37,91, H 3,18, N 19,64.

Gef. C 37,67, 37,82, H 3,46, 3,56, N 19,51, 19,59.

Das Pikrat wurde mit 15%iger Salzsäure und Äther zersetzt, die Base in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und mit 2,4-Dinitrophenol gefällt. Der Reihe nach aus Aceton, Alkohol und Wasser umkristallisiert, Schmp. 209

bis 211°. Mischschmp. mit N,N'-Dimethyl-piperazin-2,4-Dinitrophenolat vom Schmp. 215° lag bei 213 bis 215°.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmung von N,N'-Dimethylpiperazin-dibrommetholat.

1. Versuch: Einwaage	0,1857 g	ΔT	0,172°
Lösungsmittel	15,0 g H ₂ O	Molgewicht	144,3
2. Versuch: Einwaage	0,1361 g	ΔT	0,115°
Lösungsmittel	15,0 g H ₂ O	Molgewicht	146,8

Sämtliche Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. *Wagner* im mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über Cumaranone.

I. Mitteilung.

Von

K. Horváth †.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In früheren Arbeiten wurden gemeinsam mit *W. Gruber* Cumaranone zur Synthese von Cumaronen bzw. Furochromonen verwendet¹. Die benötigten Ausgangsmaterialien wurden damals mittels der *Höschschen* Reaktion unter Verwendung von Chloracetonitril dargestellt. In den englischen Arbeitskreisen² verwendete man hierzu *o*-Oxyaldehyde, die im allgemeinen durch die *Gattermannsche* Aldehydsynthese dargestellt wurden. Sowohl die *Höschsche* Reaktion wie die *Gattermannsche* Synthese sind nun nicht allgemein anwendbar. So war es z. B. unmöglich, in β -Resorcyraldehyd, β -Resacetophenon oder β -Resorcylsäureester eine C-Acetylgruppe einzuführen. *W. Gruber* und Mitarbeiter hatten vor einiger Zeit Untersuchungen über den positiven oder negativen Ausfall dieser Reaktionen angestellt³ und dabei eine weitere Anzahl von Beispielen gefunden, bei denen die Einführung einer Formyl-, C-Acetyl- oder C-Chloracetylgruppe auf diese Weise nicht gelingt.

Von den Reaktionen, die sich in dieser Verbindungsklasse zur Einführung einer C-Acetylgruppe eignen, sind noch vor allem die *Friedel-Craftssche* Reaktion und die *Friessche* Umlagerung zu nennen. Ich versuchte diese beiden Reaktionen für die Einführung einer C-Chlor-

¹ *W. Gruber* und *K. Horváth*, Mh. Chem. **80**, 563, 874 (1949); **81**, 819, 828 (1950).

² *R. A. Baxter*, *G. R. Ramage* und *J. A. Timson*, J. chem. Soc. London **1949**, 30. — *J. R. Clarke* und *A. Robertson*, ibid. **1949**, 302. — *J. R. Clarke*, *G. Glaser* und *A. Robertson*, ibid. **1948**, 2260. — *R. T. Foster* und *A. Robertson*, ibid. **1948**, 2254; **1939**, 921.

³ *W. Gruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 29 (1942). — *W. Gruber* und *F. Traub*, Mh. Chem. **77**, 414 (1947). — *W. Gruber* und *F. E. Hoyos*, ibid. **80**, 303 (1949). — Vgl. auch Dissertation *F. E. Hoyos*, Universität Wien (1950).

acetylgruppe zu verwenden. Während ich bei der Reaktion nach *Friedel-Crafts* wenig Erfolg hatte, gab die *Friessche* Umlagerung brauchbare Ergebnisse. Es war zu erwarten, daß diese Reaktion auch dort noch positiv ausfällt, wo die übrigen hier aufgezählten Methoden versagen. Die allgemein übliche Art einer *Friesschen* Verschiebung brachte aber wenig Erfolg. Ich umging die Isolierung der benötigten ω -Chloracetyl-derivate, da deren Gewinnung und Reinigung hier meist schwierig und verlustreich ist. Aus diesem Grunde ließ ich auf das verwendete phenolische Ausgangsmaterial gleichzeitig Aluminiumchlorid, Chloracetylchlorid und Nitrobenzol als Lösungsmittel einwirken. Dadurch unterliegt der Ausfall der Reaktion den Substitutionsgesetzen bei Polyphenolen und man erhält in meist guten Ausbeuten die gewünschten o-Oxy- ω -chlorketone. Deren Isolierung und Reindarstellung ist im allgemeinen einfach. Durch Ringschluß mit Kaliumacetat im Methanol sind die entsprechenden Cumaranone dann leicht darstellbar. Tabelle 1 zeigt einen Überblick über die hier untersuchten Substanzen und die erzielten Ausbeuten.

Betrachtet man die Ergebnisse bei β -Substitution am Resorcinkern, so findet man, daß die Reaktion um so leichter eintritt, je geringer die Möglichkeit zur Ausbildung von Protonbrücken bzw. Chelaten ist. Die höchsten Ausbeuten wurden am unsubstituierten bzw. nur C-alkyl-substituierten Resorcin erhalten. Es ist aber bemerkenswert, daß die Ausbeuten bei Alkylsubstitution höher liegen als am unsubstituierten Resorcin und außerdem noch Disubstitutionsprodukte abgetrennt werden konnten.

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte in Prozent	
	ω -Chlorketon	Di- ω -chlorceton
Resorcin	56	—
4-Methylresorcin	58	16
4-Äthylresorcin	70	16
4-Bromresorcin	16	—
β -Resorcylaldehyd	11	—
β -Resacetophenon	19	—
β -Resorcylsäuremethylester	16	—
2-Methyl-7-oxychromon	—	—
2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon	—	—
2-Äthylresorcin	—	67
γ -Resacetophenon	80	—
Phloroglucin	59	—
	(Cumaranon)	
Phloracetophenon-2,6-dimethyläther .	—	—

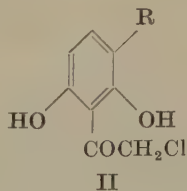
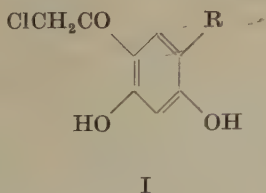
Bei β -Resorcylaldehyd, β -Resacetophenon und β -Resorcylsäuremethylester, wo die Möglichkeit zur Ausbildung von Chelaten gegeben ist,

sinken die Ausbeuten. Tritt an Stelle des Chelatringes ein Hauptvalenzring, wie z. B. bei den entsprechenden Chromonen, so findet keine Reaktion mehr statt. Die indischen Forscher *G. R. Kelkar* und *D. B. Limaye*⁴ haben nun vor einiger Zeit beobachten können, daß eine in 3 stehende Acetylgruppe die Reaktionsfähigkeit von 7- bzw. 5-Oxy-2-methylchromonen bei der *Friesschen* Umlagerung hemmt. Während die in Stellung 3 unsubstituierten oder nur alkylsubstituierten Oxychromone bzw. deren O-Aroylderivate glatt nach *Fries* umzulagern waren, trat bei den analogen in 3 acetylierten Produkten keine Reaktion ein. Im Hinblick auf diese Ergebnisse habe ich sowohl das 2-Methyl-7-oxychromon wie das 2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon untersucht, doch konnte ich keine von beiden Substanzen unter den gewählten Bedingungen in Reaktion bringen.

Die beiden untersuchten γ -substituierten Resorcine (2-Äthylresorcin und γ -Resacetophenon) besaßen im Vergleich zu den entsprechenden β -substituierten Produkten eine wesentlich höhere Reaktionsfähigkeit. Bei Alkylsubstitution wurden so ausschließlich Disubstitutionsprodukte gewonnen, während bei γ -Resacetophenon die Ausbeute ein Vielfaches der bei β -Resacetophenon erhaltenen war.

Auch zwei Phloroglucinderivate wurden untersucht. Während Phloroglucin selbst ähnlich Resorcin reagierte, war die Reaktion am Phloracetophenon-2,6-dimethyläther negativ. Hier dürfte die Ätherspaltung durch das Aluminiumchlorid der *Friesschen* Verschiebung vorgehen.

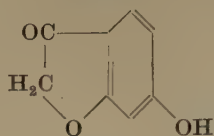
Die Konstitution der primär gebildeten ω -Chlorketone war im allgemeinen einfach zu bestimmen. Die o-Stellung des neu eingetretenen Substituenten zu einer Hydroxylgruppe ergab sich durch Ringschluß zu den entsprechenden Cumaranonon. Sieht man von eventuell möglichen Umlagerungen ab, so muß ein ω -Chlorketon aus einem β -substituierten Resorcin, das nur ein Cumaranon beim Ringschluß ergibt, der Formel I entsprechen.



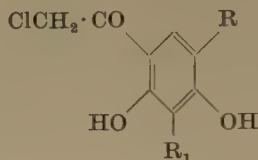
Demgemäß müßte das Produkt, welches beim Ringschluß zwei isomere Cumaranone bildet, die Konstitution II haben.

⁴ Rasāyanam (J. Progr. chem. Sci.) 1, 60, 183; Chem. Zbl. 1937 I, 2598; 1940 I, 3398.

Die Frage nach der Konstitution der gebildeten Cumaranone war schwieriger zu beantworten. Aus Resorcin wurde das bekannte 6-Oxy-cumaranon III erhalten.



III

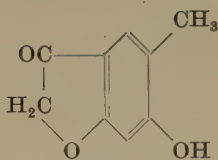


IV: R = CH₃, R₁ = H

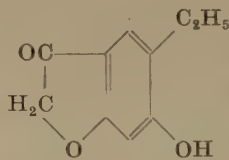
V: R = CH₃, R₁ = COCH₂Cl

VI: R = C₂H₅, R₁ = H

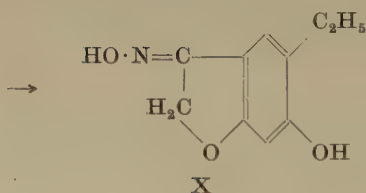
VII: R = C₂H₅, R₁ = COCH₂Cl



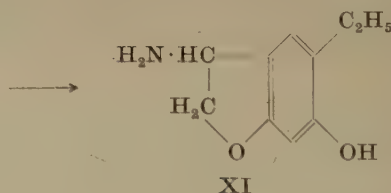
VIII



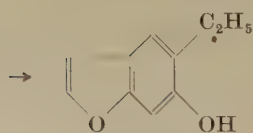
IX



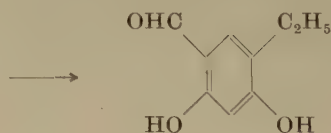
X



XI



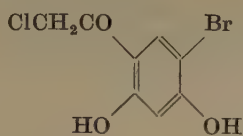
XII



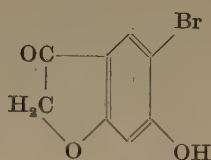
XIII

Aus 4-Methyl- bzw. 4-Äthylresorcin entstanden die Monosubstitutionsprodukte IV und VI und die Disubstitutionsprodukte V und VII. Beim Ringschluß mit Kaliumacetat in Methanol entstanden aus IV und VI die Cumaranone VIII und IX. Durch Abbau ließ sich die Konstitution einwandfrei sicherstellen. Hierzu wurde das Oxim X von IX zum Amin XI reduziert, aus dem durch Ammoniakabspaltung das Cumaron XII entstand. Ozonolyse ergab den Oxyaldehyd XIII, der mit einem synthetischen Präparat identisch war. Die aus 4-Bromresorcin gebildeten

Produkte XIV und XV sind schon in der letzten Arbeit in ihrer Konstitution gesichert worden⁵.

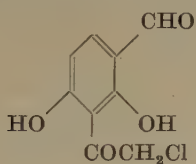


XIV

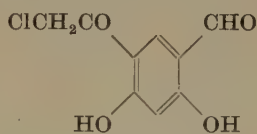


XV

β -Resorcylaldehyd zeigte während der Reaktion starke Verharzung, die Ausbeute war dementsprechend gering.

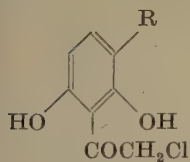
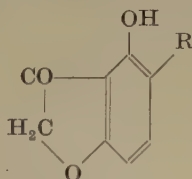
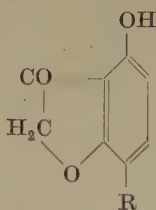


XVI



XVII

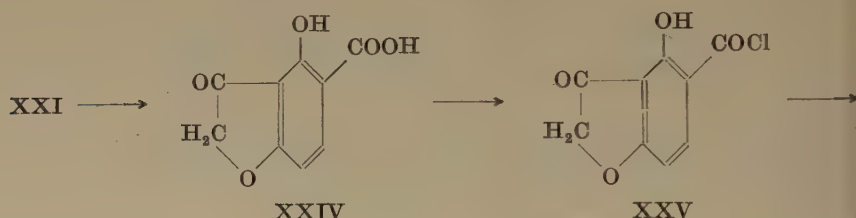
Die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln XVI und XVII war nicht zu treffen. Beim Versuch eines Ringschlusses mit Kaliumacetat in Methanol trat Verharzung ein. Ausgangsmaterial konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht zurückgewonnen werden.

XVIII R = COCH₃XIX R = COOCH₃XX R = COCH₃XXI R = COOCH₃XXII R = COCH₃XXIII R = COOCH₃

β -Resacetophenon und β -Resorcylsäuremethylester gaben je ein ω -Chlorketon. Sieht man von Umlagerungen ab, so dürften diesen Produkten die Formeln XVIII bzw. XIX zukommen, da beim Ringschluß mit Kaliumacetat in Methanol je zwei isomere Cumaranone XX und XXII bzw. XXI und XXIII entstanden. Die beiden aus β -Resacetophenon gebildeten Produkte XX und XXII, welche bei 214 bis 216° und 228 bis 230° schmolzen, ließen sich gut trennen. Die Reaktionsprodukte aus β -Resorcylsäuremethylester XXI (Schmp. 220 bis 222°)

⁵ W. Gruber und K. Horváth, Mh. Chem. 81, 828 (1950).

und XXIII (Schmp. 245 bis 246°) waren sehr schwer zu zerlegen. Durch Überführung des einen Isomeren vom Schmp. 220 bis 222° in das Cumaron aus β -Resacetophenon vom Schmp. 214 bis 216° konnte die Zusammengehörigkeit der beiden Verbindungspaare gesichert werden. Die Reaktionsfolge entsprach hierbei XXIV bis XX:

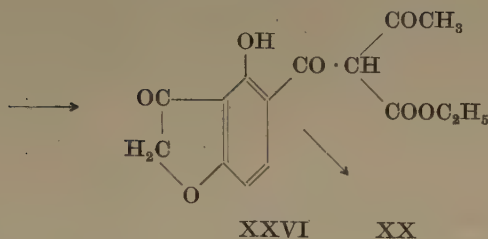


Tabelle

Ausgangsmaterial	Nr.	Schmp. in °C	Destillationstemperatur
<i>Mono-o-</i>			
Resorcin.....	—	129—131	—
4-Methylresorcin.....	IV	157—159	—
4-Äthylresorcin.....	VI	163—165	—
4-Bromresorcin.....	XIV	160—162	120—140°/0,01
β -Resorcylaldehyd.....	XVI	159—160	140—160°/0,01
β -Resacetophenon.....	(XVII) XVIII	162—164	110—130°/0,01
β -Resorcylsäure-methylester ...	XIX	140—142	—
2-Methyl-7-oxychromon.....	—	Ausgangsmaterial rückgewonnen (91%) (Mischprobe)	
2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon	—	Ausgangsmaterial rückgewonnen (90%) (Mischprobe)	
γ -Resacetophenon.....	XXIX	110—112	110—120°/0,01
Phloroglucin.....	—	—	—

⁶ Trennung der beiden Isomeren durch Umlösen aus Chloroform-Petroläther. Die höher schmelzende Verbindung ist die schwererlösliche.

⁷ Trennung durch Auskochen mit Chloroform, wodurch das höher schmelzende Isomere zurückbleibt. Aus den Mutterlaugen ist das nur wenig leichterlösliche, niedrigerschmelzende Isomere durch langwieriges fraktioniertes Umlösen aus Dioxan, kombiniert mit Adsorption an Al_2O_3 nur schlecht zu erhalten. 3,30 g Isomerengemisch gaben auf diese Art 0,35 g höher schmelzendes und 0,90 g niedrigerschmelzendes Produkt.



Der exakte Beweis, welchem der beiden Isomerenpaare die Konstitution XX und XXI bzw. XXII und XXIII zukommt, steht noch aus. Aus experimentellen Befunden und Analogieschlüssen dürfte man aber die Verbindungen mit den niedrigeren Schmelzpunkten als o-substituierte

2.

Umgelöst aus	Ausbeute in %	Ber.			Gef.		
		C	H	OCH ₃	C	H	OCH ₃

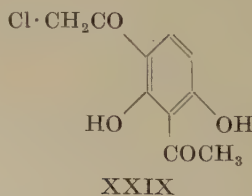
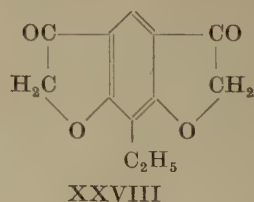
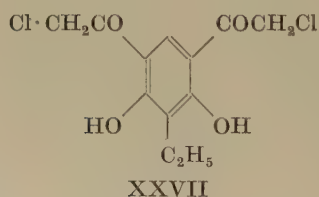
chlorketone.

Methanol-Wasser (Nadeln)	56	—	—	—	—	—	—
CHCl ₃ -Benzin (feine Nadeln)	58	C ₉ H ₉ O ₃ Cl	53,88	4,52	—	53,67	4,57
CHCl ₃ -Benzin (lange Nadeln)	70	C ₁₀ H ₁₁ O ₃ Cl	55,96	5,17	—	55,90	5,22
Äther-Petroläther (Prismen)	16	C ₈ H ₆ O ₃ ClBr	36,17	2,28	—	36,27	2,34
Methanol (gelbe Nadeln)	11	C ₉ H ₇ O ₄ Cl	50,37	3,29	—	50,34	3,31
Methanol (Prismen)	19	C ₁₀ H ₉ O ₄ Cl	52,64	3,95	—	52,86	4,00
Methanol (lange Prismen)	16	C ₁₀ H ₉ O ₅ Cl	—	—	12,69	—	12,50
Methanol (feine Nadeln)	80	C ₁₀ H ₉ O ₄ Cl	52,64	3,95	—	52,33	3,92
—	—	—	—	—	—	—	—

Produkte XX und XXI ansehen können. Ich werde versuchen, in der folgenden Arbeit für die Konstitution dieser Verbindungen weiteres Tatsachenmaterial zu erbringen.

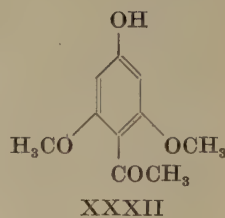
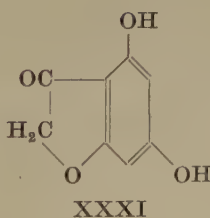
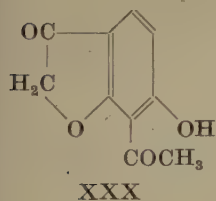
Aus 2-Äthylresorcin entstand nur Disubstitutionsprodukt XXVII, das beim Ringschluß das Dicumaranon XXVIII gab.

Ausgangsmaterial	Nr.	Schmp. in ° C	Sublimationstemperatur
<i>Cumara-</i>			
Resorcin.....	III	243 (Zers.)	—
4-Methylresorcin.....	VIII	254—256 (Zers.)	120—140°/0,01
4-Äthylresorcin.....	IX	188—191 (Zers.)	110—130°/0,01
4-Bromresorcin.....	XV	230—232 (Zers.)	120—130°/0,01
β -Resorcylaldehyd.....	—	—	—
β -Resacetophenon.....	XXII ⁶ (XX) ⁶ XX ⁶ (XXII) ⁶	228—230 (Zers.) 214—216 (Zers.)	— 110—120°/0,01
β -Resorcylsäure-methylester ...	XXIII ⁷ (XXI) ⁷ XXI ⁷ (XXIII) ⁷	254—246 (Zers.) 220—222 (Zers.)	— 90—110°/0,01
2-Methyl-7-oxychromon.....	—	—	—
2-Methyl-3-acetyl-7-oxychromon	—	—	—
γ -Resacetophenon.....	XXX	183—184	70—90°/0,01
Phloroglucin.....	XXXI	250 (Zers.)	—



γ -Resacetophenon gab in sehr guten Ausbeuten das ω -Chlorketon XXIX, bzw. das Cumaranon XXX. Von den beiden untersuchten Phloroglucinderivaten gab Phloroglucin das bekannte 4,6-Dioxy-cumaranon XXXI, während der Phloracetophenon-2,6-dimethyläther

Umgelöst aus	Aus- beute in %		Ber.			Gef.		
			C	H	OCH ₃	C	H	OCH ₃
none.								
Methanol	90	—	—	—	—	—	—	—
Methanol-Was- ser	78	C ₉ H ₈ O ₃	65,85	4,91	—	65,64	4,98	—
Wasser (feine Nadeln)	80	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	67,42	5,65	—	66,86	5,55	—
Methanol-Was- ser (Prismen)	90	C ₈ H ₅ O ₃ Br	41,92	2,18	—	41,75	2,19	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dioxan-Wasser (Prismen)	24	C ₁₀ H ₈ O ₄	62,50	4,20	—	62,84	4,38	—
Dioxan (Prismen)	65	C ₁₀ H ₈ O ₄	62,50	4,20	—	62,62	4,31	—
Methanol-Was- ser (Prismen)	—	C ₁₀ H ₈ O ₅	—	—	14,91	—	—	14,98
Dioxan (Prismen)	—	C ₁₀ H ₈ O ₅	—	—	14,91	—	—	14,83
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Methanol (Prismen)	90	C ₁₀ H ₈ O ₄	62,50	4,20	—	62,97	4,14	—
Methanol- Wasser	59	—	—	—	—	—	—	—



XXXII nicht reagierte. Es wurde bei der Reaktion nur wenig Ausgangsmaterial zurückgewonnen, während alles übrige ein Gemisch verschiedenster Ätherspaltungsprodukte sein dürfte.

Experimenteller Teil.

Alle Ausgangsmaterialien wurden 24 Std. bei 100° und 12 Torr getrocknet oder bei 0,01 Torr destilliert. Das verwendete Nitrobenzol war wasserfrei. Die Umlagerung wurde in allen Fällen so durchgeführt, daß 1 Mol Ausgangsmaterial mit zirka 1,5 bis 2 Mol sublimiertem Aluminiumchlorid fein verrieben und in einem mit CaCl₂-Röhrchen versehenen Kolben mit einer Mischung aus zirka 1,5 Mol reinstem Chloracetylchlorid und zirka

Tabelle

Ausgangsmaterial	Nr.	Schmp. in ° C	Destillationstemperatur
<i>Di-ω-chlor-</i>			
4-Methylresorcin ⁸	V	184—186	—
4-Äthylresorcin ⁹	VII	141—143	—
2-Äthylresorcin	XXVII	124—126	120—140°/0,01
<i>Dicum-</i>			
4-Methylresorcin ⁸	—	—	—
4-Äthylresorcin ⁹	—	—	—
2-Äthylresorcin	XXVIII	184—187 (Zers.)	—

2 Mol Nitrobenzol übergossen wurde. Die Reaktion setzt meist sofort unter Selbsterwärmung und kräftiger HCl-Entwicklung ein. Bei größeren Ansätzen muß anfangs gekühlt werden. Man überläßt das Gemisch 24 Stdn. bei Raumtemperatur sich selbst, zersetzt es dann unter guter Kühlung mit Wasser und gibt soviel konz. HCl dazu, daß die Lösung zirka 1 n an Säure ist. Das Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand in der angegebenen Weise gereinigt.

Der Ringschluß zum Cumaranon wurde in allen Fällen so durchgeführt, daß eine methyllalkohol. Lösung des ω -Chlorketons (1 Mol) mit einer Lösung von zirka 1,5 Mol Kaliumacetat in Methanol vermischt und solange am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt wurde, als sich noch KCl ausscheidet (zirka 20 Min.). Man dampft das Methanol im Vak. weitgehend ab und fällte das Cumaranon mit Wasser aus. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und weiter gereinigt.

Die näheren experimentellen Daten sind Tabelle 2 und 3 zu entnehmen.

6-Oxy-5-äthylcumaranonoxim (X).

2,20 g 6-Oxy-5-äthylcumaranon IX wurden in 30 ccm Äthanol gelöst, mit einer konz. wäßr. Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5 g frisch geschmolzenem, fein gepulvertem Natriumacetat 5 Stdn. auf zirka 50° erwärmt. Der Hauptteil des Alkohols wird im Vak. vertrieben und das Oxim mit Wasser ausgefällt. Durch Lösen in Äther wird von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial getrennt. Aus Methanol-Wasser erhält man feine Nadeln vom Schmp. 153 bis 155° (Zers.). Ausbeute 1,95 g (82%).

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. N 7,25. Gef. N 7,00.

6-Oxy-5-äthylcumaron (XII).

1,77 g Oxim X wurden in 40 ccm Äthanol gelöst, mit 7 ccm Eisessig versetzt und unter gutem Rühren bei 50° mit 100 g 2,5%igem Natrium-

⁸ Die Trennung vom Mono- ω -chlorketon (vgl. Tabelle 2) erfolgt durch fraktioniertes Umlösen aus Äthanol. V ist sehr schwer löslich und läßt sich leicht quantitativ abtrennen.

⁹ Analog wie unter Anm. 8 durch fraktioniertes Umlösen aus Methanol.

3.

Umgelöst aus	Ausbeute in %		Ber.		Gef.	
			C	H	C	H

ketone.

Methanol-CHCl ₃ (Nadeln)	16	C ₁₁ H ₁₀ O ₄ Cl ₂	47,69	3,63	47,41	3,69
Methanol (Prismen)	16	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ Cl ₂	49,62	4,15	49,58	4,05
Äther-Petroläther (Nadeln)	67	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ Cl ₂	49,62	4,15	49,66	4,04

ranone.

—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Methanol (gelbe Nadeln)	85	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	66,05	4,62	65,41	4,62

amalgam reduziert. Die Lösung muß immer schwach essigsauer sein. Man trennt vom Quecksilber und dampft bei 12 Torr zur Trockene. Der Rückstand wird mit 100 ccm 10%igem Ammoniak 20 Min. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit verd. HCl angesäuert und gut ausgeäthert. Der Abdampfdruckstand läßt sich bei 0,5 Torr und 100 bis 120° (Luftbad) destillieren und stellt ein Öl dar. Es gelang nicht, dieses zur Kristallisation zu bringen. Ausbeute 0,50 g (30%).

p-Nitrobenzoylderivat. Aus Methanol-Wasser kleine gelbliche Prismen vom Schmp. 173 bis 175°.

C₁₇H₁₃O₅N. Ber. N 4,48. Gef. N 4,57.

Ozonabbau von XII.

250 mg XII wurden in 20 ccm absol. Chloroform gelöst und bei — 5° mit 1,00 l 4,2%igem Ozon behandelt. Es wird bei 20° im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 0,3 g Zinkstaub, einer Spur Hydrochinon und Silbernitrat in 50 ccm Wasser 1 Std. gekocht. Der Ätherauszug wurde bei 0,01 Torr und 90 bis 120° (Luftbad) destilliert und gab nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther Kristalle vom Schmp. 130 bis 132°. Der Mischschmp. mit 2,4-Dioxy-5-äthylbenzaldehyd XIII vom Schmp. 130 bis 131°¹⁰ zeigte keine Depression.

Überführung von Verbindung vom Schmp. 220 bis 222° aus β-Resorcylsäuremethylester (XXI oder XXIII) in das Cumaranon vom Schmp. 214 bis 216° aus β-Resacetophenon.

330 mg Verbindung vom Schmp. 220 bis 222° wurden mit 40 ccm 20%iger KOH 4 Stdn. am siedenden Wasserbad verseift und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 180 mg rohe Säure erhalten, die nach gutem Trocknen durch Erhitzen mit 5 ccm reinstem Thionylchlorid während 2 Stdn. am siedenden Wasserbad in das Säurechlorid XXV übergeführt wurde. Ohne dieses weiter zu reinigen, wurde es mit einer Reaktionsmischung aus 360 mg Acetessigester, 46 mg Na und 10 ccm absol. Äther 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

¹⁰ R. Robinson und R. C. Shah, J. chem. Soc. London 1934, 1491.

Es wird mit Äther verdünnt und filtriert. Der Ätherrückstand wird 8 Stdn. mit 10 ccm Schwefelsäure 1 : 2 gekocht und gut ausgeäthert. Nach Sublimation bei 0,01 Torr und 110 bis 130° (Luftbad) erhält man aus Dioxan Kristalle vom Schmp. 213 bis 215° (Zers.). Der Mischschmp. mit dem Cumaranon vom Schmp. 214 bis 216° aus β -Resacetophenon gab keine Depression.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62,50, H 4,20. Gef. C 62,62, H 4,31.

Versuch zur Friesschen Umlagerung beim Phloracetophenon-2,6-dimethyläther.

Destillation bei 0,01 Torr ergab:

1. 100 bis 120° (Luftbad): farbloses, nicht kristallisierendes uneinheitliches Öl. Ausbeute 38%.

2. 150 bis 160° (Luftbad): gelbe Kristalle. Ausbeute 18%. Nach Umlösen aus Methanol-Äther war der Schmp. bei 193 bis 195° (Mischprobe).

Acetylderivat. Aus Äther-Petroläther Prismen vom Schmp. 66 bis 68°.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. OCH_3 31,67. Gef. OCH_3 31,48.

Die C, H-Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Für das fördernde Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit möchte ich Herrn Doz. Dr. W. Gruber meinen ergebensten Dank aussprechen.

Zur Thermodynamik des Systems Wasser—Triäthylamin¹.

Von
F. Kohler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Das System Wasser(1)—Triäthylamin zeigt nahe unterhalb seines kritischen Lösungspunktes ($18,4^{\circ}\text{C}$; $x_1^2 \approx 0,93$; $v_1 \approx 0,63$) eine erhebliche exotherme Mischungsenthalpie ΔH sowie eine starke Abweichung ΔG_{Zusatz} der freien Mischungsenthalpie ΔG vom Idealwert ΔG_{id} , wobei ΔG_{Zusatz} zudem gegenüber ΔH verschiedenes Vorzeichen besitzt. Dieses eigenartige Verhalten machte eine thermodynamische Untersuchung wünschenswert. In der Literatur liegen Messungen folgender Größen vor: Mischungsbereich^{3, 4}; Dichte und Viskosität⁵ bei 15°C für $x_1 = 0,65 - 1$; Total- und Partialdampfdrucke^{4, 6} bei 0°C für $x_1 = 0,81 - 1$; bei 13°C für $x_1 = 0,42 - 1$; bei 16°C für $x_1 = 0,37 - 1$ und bei 18°C für $x_1 = 0,13 - 1$.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren:

1. Die komplizierten *Totaldruckkurven* dieses Systems a) durch eigene *Messungen* zu überprüfen und zu ergänzen und b) aus ihnen

¹ Wesentliche Teile der Abschnitte 1 und 2 dieser Arbeit finden sich in der am 22. 9. 1950 der Philosophischen Fakultät der Universität Wien eingereichten Dissertation F. Kohler.

² x_1 bezeichnet den *Molenbruch* der Komponente 1, während der *Volumbruch*, der wegen des großen Unterschiedes $V_1 = 18$ und $V_2 = 139$ [cm^3/Mol] des besseren Überblickes halber zu charakteristischen Molverhältnissen hinzugesetzt werden soll, mit v_i bezeichnet wird.

³ V. Rothmund, Z. physik. Chem. **26**, 459 (1898). Vgl. auch J. P. Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, S. 155 und 162f. Leipzig. 1906.

⁴ L. D. Roberts und J. E. Mayer, J. chem. Physics **9**, 852 (1941).

⁵ D. E. Tsakalotos, Z. physik. Chem. **68**, 36 (1909).

⁶ Die Dampfdruckmessungen von R. T. Lattey, J. chem. Soc. London **91**, 1959 (1907), sind zu ungenau.

mit einem bisher wenig beachteten Rechenverfahren die *Partialdrucke* zu ermitteln;

2. mit Hilfe der so errechneten Partialdrucke die *thermodynamischen Funktionen* des Systems zu gewinnen;

3. eine von *Eyring* und Mitarbeiter⁷ aufgestellte *Beziehung* zwischen *Viskosität* und *thermodynamischen Funktionen des Systems* zu prüfen. —

1a. Messungen der Totaldrucke des Systems Wasser(1)—Triäthylamin bei 0, 10 und 18° C über den ganzen Mischungsbereich.

Die Messung der Totaldrucke erfolgte wie früher⁸, wobei wegen der niederen Dampfdrucke durchwegs das l. c. beschriebene Quecksilber-Öl-Übersetzungsmanometer verwendet wurde; die Fehlergrenze beträgt $\pm 0,5$ Torr. Die Konzentrationen wurden refraktometrisch mit Hilfe folgender Eichwerte bestimmt:

x_1	0,0	0,037	0,071	0,223	0,365	0,605
n_D (18°) . .	1,40123	1,40181	1,40230	1,40406	1,40525	1,40319
x_1	0,836	0,885	0,955	0,983	1	
n_D (16°) . .	1,38945	1,38147	1,36120	1,34660	1,33320	

Die Brechungszahlen der wasserreichen Gemische wurden bei 16° C gemessen, um Inhomogenitäten durch Entmischung an der doch etwas wärmeren Trogwand des Refraktometers sicher zu vermeiden. Die Fehler der Konzentrationsbestimmung bedingen einen Fehler in x von $\pm 0,005$ auf der triäthylaminreichen Seite und von $\pm 0,001$ auf der wasserreichen Seite; der durch diese Unsicherheiten verursachte Fehler im Dampfdruck beträgt maximal $\pm 0,15$ Torr.

Die Messungen der Totaldrucke zeigt Tabelle 1 und Abb. 1.

Tabelle 1. Die Totaldrucke des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in Torr).

x_1	0,0	0,090	0,136	0,260	0,320	0,615	0,840	0,909	0,968	1
0° C	19,05	—	20,10	20,10	20,45	19,10	17,10	16,55	14,65	4,80
10° C	32,85	36,05	36,30	36,65	36,65	35,40	33,65	33,50	31,90	9,70
18° C	49,15	55,05	55,95	56,45	56,80	55,40	54,40	55,15	54,35	16,10

⁷ S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes. New York. 1941. — R. E. Powell, W. E. Roseveare und H. Eyring, Ind. Engng. Chem. **33**, 430 (1941). — Vgl. auch N. L. Balazs, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **70**, 412 (1951).

⁸ H. Tschamler und F. Kohler, Mh. Chem. **81**, 463 (1950). — L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler, Mh. Chem. **82**, 63 (1951).

Eine sehr eigenartige Form hat die Totaldruckkurve bei 18°C , unmittelbar unterhalb des Entmischungsgebietes. Sie besitzt ein *Maximum*, das heißt ein positives Azeotrop, dessen $x_1 \simeq 0,25$ ($v_1 \simeq 0,04$) später noch besonders festgelegt werden wird; zu größeren x_1 -Werten verläuft sie zunächst sehr flach konkav gegen die x -Achse und *ganz langsam fallend*. Da aber die Totalkurve bei der nur um $0,4^\circ\text{C}$ höher liegenden kritischen Lösungstemperatur am kritischen Punkt $x_1 \simeq 0,93$ ($v_1 \simeq 0,63$) eine *horizontale Tangente* — hier also notwendig eine *Wendetangente* —

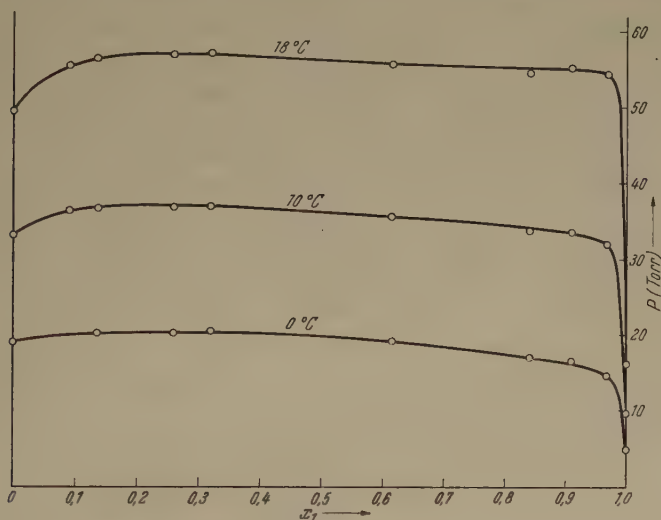


Abb. 1. Messungen der Totaldrucke bei 0 , 10 und 18°C .

haben *muß*, ist ein sich diesem Verhalten eng annähernder Verlauf in der Nähe dieser Konzentration auch für die $18,0^\circ$ -Isotherme anzunehmen; das heißt, die Totalkurve zeigt bei $x_1 = 0,93$ vor dem steilen Abfall zu $x_1 = 1$ eine deutliche „Schulter“ und gehört damit zu dem von *A. Marshall*⁹ in seiner ausgezeichneten und offenbar wenig beachteten Zusammenstellung als III D bezeichneten Typ, der in der Nähe von Entmischungspunkten vorkommen kann und ein Maximum und zwei Wendepunkte besitzt. Wenn auch unsere Meßgenauigkeit nicht hinreicht, um die dreifache Krümmung der Kurve allein aus Totaldruckmessungen sicherzustellen, soll schon hier darauf verwiesen werden, daß ihre numerische Zerlegung in Partialkurven stark für den Typ III D spricht, um so mehr, als diese Zerlegung vom angenommenen Verlauf der Totalkurve recht empfindlich abhängt. Die starke Abflachung dieser

⁹ J. chem. Soc. London 89, 1350 (1906); leider muß vor Druckfehlern vor allem in Table II, S. 1359, gewarnt werden.

bisher selten gefundenen, theoretisch aber keineswegs unzulässigen Kurvenform hat offenbar *L. D. Roberts* und *J. E. Mayer*⁴ zu der — hiernach unnötigen — Annahme einer anormalen Umwandlung erster Ordnung verleitet. Über 10° zu 0° wird die erwähnte Schulter der Totalkurve immer flacher, die Richtungen der beiden Wendetangenten nähern sich immer mehr; die Kurve geht schließlich in den einfach gekrümmten Typ III C mit einem — hier sehr flachen — Maximum über.

1 b. Die Berechnung der Partialdrucke aus den gemessenen Totaldrucken.

Solange man auf alle Stoffe in der Gasphase die idealen Gasgesetze, speziell für den Totaldruck das *Daltonsche* Gesetz anwenden darf, sind die Partialdrucke bei Kenntnis der Totaldrucke mit Hilfe der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung bestimmbar. Die Ermittlung der Partialdrucke durch Integration dieser Gleichung ist allerdings dadurch erschwert, daß für p als $f(x)$ von vornherein keine bestimmte geschlossene Funktion angegeben werden kann.

Praktisch kommen für unsere Aufgabe folgende drei Verfahren in Betracht:

- a) Man probiert bestimmte analytische Funktionen aus, um p wenigstens näherungsweise als $f(x)$ darzustellen;
- b) man führt die Integration graphisch aus;
- c) man benützt numerische Integrationsmethoden.

Grundsätzliche theoretische Bedenken gegen das erste Verfahren, das z. B. *A. Musil* und *E. Schramke*¹⁰ verwendeten, wurden bereits an anderer Stelle¹¹ vorgebracht; praktisch liegt sein Hauptnachteil wohl darin, daß die Näherung, mit der eine einzelne Partialdruckkurve erhalten wird, schlechter sein kann als es aus der Summenkurve, der Totaldruckkurve, ersichtlich ist. Bei den graphischen Methoden¹² ist eine gewisse Willkür bei dem Abnehmen der Tangenten schwer auszuschließen. Deswegen wurden die Partialkurven in vorliegender Arbeit durch *numerische Integration* ermittelt, die sich hier als recht geeignet erwiesen hat.

Hierbei geht man von der bekannten Umformung (1) der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung aus, bei der nur die Gültigkeit der idealen Gasgesetze für die Gasphase vorausgesetzt wird:

¹⁰ Acta phys. Austr. **3**, 137, 309 (1950).

¹¹ *L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer und F. Kohler*, Mh. Chem. **81**, 551 (1950).

¹² Vgl. *E. Bose*, Physik. Z. **8**, 353 (1907). — *A. F. Orlicek*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949).

$$dy = \frac{y(1-y)}{(y-x)P} \cdot dP. \quad (1)$$

$y \dots$ Molenbruch in der Gasphase

$x \dots$ Molenbruch in der Flüssigkeit

$P \dots$ Totaldruck

Da bei Kenntnis der Totaldruckkurve das zu jedem P zugehörige x sofort angegeben werden kann, ist dies eine Differentialgleichung des Typus:

$$dy = f(y, P) dP. \quad (1a)$$

Bei deren numerischer Integration handelt es sich nun darum, ausgehend von Anfangswerten y_0 , P_0 , weitere Punkte des Integrals zu berechnen, es stückweise aufzubauen. Dabei hat man zunächst, um einen weiteren Punkt zu finden, die Änderung k zu berechnen, die y erfährt, wenn P sich um einen Wert h ändert. Über diese Änderung k gibt, die Existenz der $(n+1)$ -ten Ableitung von f vorausgesetzt, die Taylorsche Reihe Auskunft:

$$k = \frac{dy}{dP} \cdot h + \frac{d^2y}{dP^2} \cdot \frac{h^2}{2!} + \frac{d^3y}{dP^3} \cdot \frac{h^3}{3!} + \frac{d^4y}{dP^4} \cdot \frac{h^4}{4!} + \dots + \frac{d^ny}{dP^n} \cdot \frac{h^n}{n!} + R_n. \quad (2)$$

Über das Restglied R_n sind definierte Aussagen möglich, die ergeben, daß R_n unter sehr allgemeinen Voraussetzungen seinem Betrag nach sehr klein ist, so daß

$$k = \frac{dy}{dP} \cdot h + \frac{d^2y}{dP^2} \cdot \frac{h^2}{2!} + \dots + \frac{d^ny}{dP^n} \cdot \frac{h^n}{n!} \quad (2a)$$

als eine sehr gute Näherung angesehen werden kann¹³.

*C. Runge*¹⁴ hat zunächst 1895 Verfahren angegeben, die gestatten, k bis zu den Gliedern 2. oder 3. Ordnung in Übereinstimmung mit der Taylorschen Entwicklung zu berechnen; diese Verfahren wurden für die Ermittlung von Partialdrucken aus gemessenen Totaldrucken zuerst von *I. Kritschewsky* und *J. Kasarnowsky*¹⁵ empfohlen und später von *N. Fontell*¹⁶ und *A. Niini*¹⁷ verwendet. Eine weitere, bei praktisch gleichem Rechenaufwand leistungsfähigere Methode, bei der k bis zum Gliede 4. Ordnung in h mit der Taylorschen Entwicklung übereinstimmt, stammt von *Runge* und *Kutta*¹⁸, die ausdrücklich zeigten, daß eine

¹³ Vgl. *H. v. Mangoldt* und *K. Knopp*, Einführung in die höhere Mathematik, Bd. II, 6. Aufl., S. 109. Leipzig. 1932.

¹⁴ Math. Ann. **46**, 167 (1895).

¹⁵ Z. anorg. allg. Chem. **218**, 49 (1934).

¹⁶ Soc. Scient. Fennicae, Comm. Phys. Math. **8**, 15 (1935).

¹⁷ Ann. Acad. Scient. Fennicae A **55**, 8 (1940).

¹⁸ *C. Runge* und *H. König*, Vorlesungen über numerisches Rechnen, S. 286. Berlin. 1924.

weitere Approximation mit einfachen Mitteln nicht mehr allgemein ausführbar ist. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt. Die Berechnung von k erfolgt dabei nach dem Schema:

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= f(y_0, P_0) dP, \\ l_2 &= f(y_0 + l_1/2, P_0 + dP/2) dP, \\ l_3 &= f(y_0 + l_2/2, P_0 + dP/2) dP, \\ l_4 &= f(y_0 + l_3, P_0 + dP) dP, \\ k &= 1/3 (l_1/2 + l_2 + l_3 + l_4/2). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Da es nicht möglich ist, von den singulären Punkten $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ selbst auszugehen¹⁹, müssen die Ausgangspunkte A durch Schätzung gewonnen werden, indem für die im Überschuß befindliche Komponente

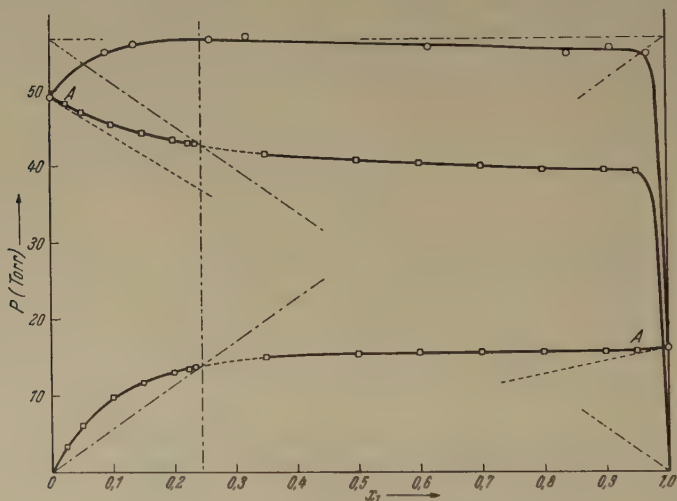


Abb. 2. Berechnete Partialdrucke bei 18° C.

eine kleine positive Abweichung vom *Raoult'schen* Gesetz angenommen wird²⁰. Für 18° C sind die Punkte A und die weiteren Integrationsintervalle in Abb. 2 wiedergegeben; es wurde von beiden Seiten bis zum azeotropen Punkt (ebenfalls einer singulären Stelle der Differentialgleichung) gerechnet. Die so gewonnenen Partialdrucke sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nach *Runge* und *Kutta* beträgt der Fehler einer

¹⁹ A. Huber, Mh. Chem. 82, 500 (1951), hat als erster neuerdings allgemein begründet, warum man immer in Richtung zunehmender Totaldrucke integrieren muß (l. c., S. 505, 508). Die praktische Erfahrung hatte uns schon früher die Notwendigkeit dieser Integrationsrichtung gelehrt.

²⁰ Wegen einer exakteren Festlegung der Anfangspunkte, die nur Sinn hat, wenn genügend viel Messungen im Bereiche der Randkonzentrationen vorliegen, vgl. A. Niini, Anm. 17.

Tabelle 2. Die Partialdrucke des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in Torr).

	x_1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
p_1	$t = 0^\circ\text{C}$	0	2,6	3,7	4,05	4,15	4,2	4,25	4,3	4,4	4,5	4,8
	$t = 10^\circ\text{C}$	0	5,7	7,8	8,5	8,65	8,85	9,05	9,2	9,3	9,35	9,6
	$t = 18^\circ\text{C}$	0	9,7	13,1	14,55	15,2	15,4	15,5	15,55	15,6	15,6	16,1
p_2	$t = 0^\circ\text{C}$	19,1	17,5	16,45	16,0	15,6	15,2	14,65	14,0	13,1	12,2	0
	$t = 10^\circ\text{C}$	32,8	30,35	28,8	28,0	27,35	26,75	26,1	25,3	24,7	24,2	0
	$t = 18^\circ\text{C}$	49,1	45,5	43,4	42,0	41,15	40,7	40,3	39,8	39,5	39,3	0

mit doppelter Intervallbreite durchgeführten Rechnung das 16fache des Fehlers mit den ursprünglichen Intervallen; in unserem Falle ergeben sich hieraus für die ursprüngliche Rechnung Fehler weit unterhalb unserer experimentellen Unsicherheit. Außerdem zeigen die Enden der beiden Äste jeder Partialdruckkurve in der Gegend des azeotropen Punktes (vgl. Abb. 2) eine so schöne Übereinstimmung, daß die Fehler des Verfahrens selbst (einschließlich der Fehler in der Bestimmung der Anfangspunkte) weit geringer erscheinen als die Ungenauigkeit der experimentellen Totalkurve.

Als weiteres unabhängiges Kriterium auf die Zuverlässigkeit der gemessenen Totaldrucke und ihrer Interpretation durch eine dreifach gekrümmte Kurve diene die exakte *experimentelle Feststellung* der Konzentrationen der *Azeotrope* bei verschiedenen Drucken durch

Destillationsversuche. Hierbei wurden bei jedem Versuch aus einem Kolben mit gut wirkendem Fraktionieraufsatz, der etwa 40 ccm Gemisch enthielt, 6 Fraktionen zu je 2,5 ccm langsam mit Rücklauf abdestilliert. Die Konzentrationen der Ausgangsmischung, der sechs Fraktionen und des Rückstandes konnten viskosimetrisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ im Molenbruch ermittelt werden (die Viskositäten sind in Abschnitt 3 wiedergegeben); ihr Vergleich ergab eine gute Kontrolle des Verlaufes jeder Destillation und der Zuverlässigkeit der Bestimmung der Azeotropkonzentration. In Abb. 3 sind diese bei verschiedenen Drucken bestimmten Azeotropkonzentrationen zusammen mit denjenigen

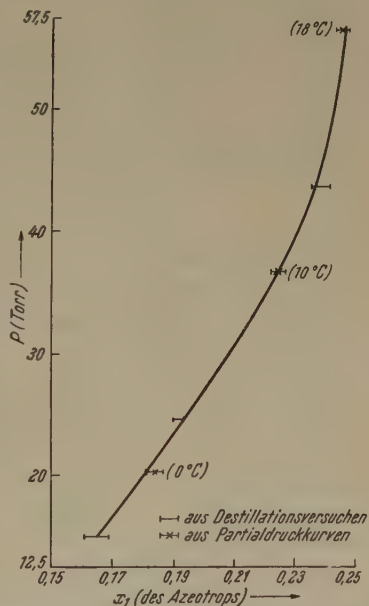


Abb. 3. Die Konzentrationen des Azeotrops bei verschiedenen Drucken; teilweise direkt experimentell, teilweise aus den Partialdrucken (Abb. 2) ermittelt.

aufgetragen, die durch die berechneten Partialdruckkurven gefordert werden, wobei wir — wie in Abb. 2 angedeutet — die einfache Konstruktion der Azeotropkonzentration nach *H. Nowotny* und *A. F. Orlicek*²¹ zu Hilfe nahmen. Die Intervallbreite entspricht hierbei der mutmaßlichen Fehlergrenze der Partialkurven bzw. den Konzentrationsschwankungen im Destillat. Die Übereinstimmung zwischen den einerseits experimentell ermittelten, andererseits aus den errechneten Partialkurven bestimmten Azeotropkonzentrationen ist so gut, als man es nur wünschen kann.

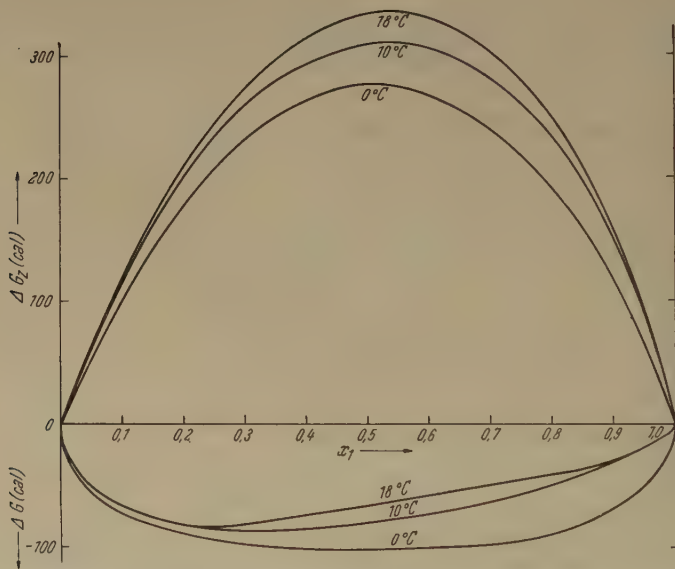


Abb. 4. ΔG , die gesamte freie Mischungsenthalpie, und ΔG_z , die freie Zusatzmischungsenthalpie bei 0, 10 und 18° C.

2. Das thermodynamische Verhalten des Systems Wasser(1)—Triäthylamin.

Tabelle 3 und Abb. 4 geben die aus den Partialdrucken berechneten Werte der freien Mischungsenthalpie ΔG und die Werte ihrer Differenz gegen den Idealwert, der freien Zusatzenthalpie ΔG_z . Über einen Mittelwert der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten wurden außerdem noch die Mischungsenthalpie ΔH und die Zusatzentropie ΔS_z für etwa 10° C berechnet. Bedenkt man die Kleinheit des Temperaturintervalls, innerhalb dessen die Aktivitätskoeffizienten maximal um wenige Zehntel schwanken, und die geringe Größe der Dampfdrucke,

²¹ Mh. Chem. 81, 791 (1950).

Tabelle 3. Die thermodynamischen Mischungsfunktionen des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in cal/Mol bzw. cal/grad · Mol bzw. ccm/Mol).

x_1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
ΔG (0°C)	0	-74,7	-94,6	-94,8	-101,0	-98,2	-96,9	-93,2	-89,8	-67,9	0
ΔG (10°)	0	-67,6	-82,0	-83,5	-85,8	-80,2	-71,0	-61,3	-49,0	-28,9	0
ΔG (18°)	0	-67,5	-81,5	-82,0	-74,2	-66,7	-58,2	-50,8	-40,7	-29,7	0
ΔG_z (0°C)	0	101,4	177,7	237,4	263,7	277,8	267,8	239,0	192,5	119,9	0
ΔG_z (10°)	0	115,0	200,3	260,8	292,2	309,5	307,0	283,0	233,3	153,7	0
ΔG_z (18°)	0	120,3	208,7	272,0	314,5	334,0	330,5	303,2	249,5	158,1	0
ΔH (10°)	0	-175	-282	-363	-484	-609	-668	-703	-644	-392	0
ΔS_z (10°)	0	-1,0	-1,7	-2,2	-2,7	-3,2	-3,4	-3,5	-3,1	-1,9	0
$-T \cdot \Delta S_z$	0	283	481	623	765	906	963	991	877	538	0
ΔV (10°)	0	-0,8	-1,55	-2,25	-2,6	-2,65	-2,65	-2,55	-2,25	-1,5	0
ΔV (18°)	0	-0,9	-1,75	-2,2	-2,45	-2,5	-2,4	-2,15	-1,8	-1,2	0

die selbst bei sorgfältigster experimenteller Arbeit einen verhältnismäßig großen relativen Fehler verursacht, so wird man den Werten von ΔH und ΔS_z keine sehr große Genauigkeit zuschreiben können. Doch geben sie sicher eine gute Orientierung. Die experimentelle Bestimmung von ΔH , die leider aus technischen Gründen noch nicht ausgeführt werden konnte, wird als weitere Prüfung auf die Verlässlichkeit der gemessenen Totaldrucke und der angewandten Berechnung der Partialdrucke nachgebracht werden. Die letzte Spalte der Tabelle 3 enthält schließlich die Volumänderung ΔV , die aus Dichtemessungen (mit *Sprengelschen* Pyknometern durchgeführt, Fehlergrenze in $\Delta V \pm 0,2$ ccm) errechnet wurden.

Zunächst zum *Vorzeichen* der in Tabelle 3 wiedergegebenen thermodynamischen Funktionen: Daß ein sich bei Temperatursteigerung entmischendes System exotherm ist, und daß die Entmischung ausschließlich durch eine beträchtliche negative Zusatzentropie verursacht wird, ist selbstverständlich. Dem hohen Ordnungsgrad entspricht eine Volumskontraktion, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Nun zur Diskussion des *Absolutbetrages* der wiedergegebenen Größen: Hier ist sicher der große Wert von ΔH angesichts der Mischungslücke etwas überraschend; doch entspricht er größenordnungsmäßig den ΔH -Werten anderer Systeme, in denen eine Wasserstoffbrückenbindung bei der Mischung neu entsteht²².

²² Vgl. H. Tschamler und H. Krischaj, Mh. Chem. 82, 259 (1951) und H. Krischaj, Dissertation Wien (1951).

Eine genauere Betrachtung soll der Maximalwert erfahren, den die freie Zusatzenthalpie $\Delta G_z = \Delta H - T \cdot \Delta S_z$ bei der kritischen Lösungstemperatur erreicht und der in unserem System etwa $+335$ cal/Mol beträgt. — Nach einer bekannten, zweifellos ziemlich groben Näherung von *J. H. Hildebrand*²³ sollte nämlich ΔG_z maximal nur den Wert $+300$ cal/Mol erreichen können, ehe Entmischung eintritt; im Sinne der — sicher nicht zutreffenden — *Hildebrandschen* Annahme $\Delta S_z = 0$ sollte weiterhin am Entmischungspunkt gelten: $\Delta H_{\max} = (\Delta G_z)_{\max} = +300$ cal/Mol. Tatsächlich fanden aber *H. Tschamler* und Mitarbeiter²⁴ an mehreren *oberen* kritischen Mischungspunkten, also an endothermen Systemen, experimentell erheblich höhere Maximalwerte von ΔH , nämlich stets Werte von etwa $+500$ cal/Mol. *W. Kuhn* und *P. Massini*²⁵ haben nun darauf aufmerksam gemacht, daß jede theoretische Betrachtung der dem Mischungsvorgang zwischen *A* und *B* zugrunde liegenden Einheitsreaktion: $(A - A) + (B - B) = 2(A - B)$, die nur den durch Änderung der *van der Waalsschen* Bindungen bedingten Energiebedarf in Rechnung stellt, zwar einen Näherungswert der *freien* Zusatzenergie (ΔF_z) bzw. *freien* Zusatzenthalpie (ΔG_z) liefert, daß indessen — auch bei idealer Vertauschbarkeit — für eine Berechnung von ΔH unbedingt noch ein endlicher Betrag an latenter Wärme $T \cdot \Delta S_z$ berücksichtigt werden muß, der hauptsächlich von den geänderten Bindungsverhältnissen und damit veränderten Entropiebeiträgen *zwischenmolekularer* Schwingungen stammt. *Kuhn* und *Massini* schätzen, daß dieser Betrag an latenter Wärme $T \cdot \Delta S_z$ ungefähr ebenso groß ist wie ΔG_z , das heißt aber: $\Delta G_z \simeq T \cdot \Delta S_z$ und: $\Delta H \simeq 2 \cdot \Delta G_z$. Damit erhält man auf Grund der oben angeführten Messungen für endotherme Systeme einen niedrigeren Maximalwert von ΔG_z als die *Hildebrandsche* Theorie ergibt, nämlich etwa 250 anstatt 300 cal/Mol. Diese Differenz kann man folgendermaßen verstehen: Nach *Hildebrand* entspricht die Zahl der zwischenmolekularen Bindungen zwischen den Molekülen *A* und *B* der idealen Vertauschbarkeit zwischen *A* und *B* ($\Delta S_z = 0!$), während in Wirklichkeit in *endothermen* Mischungen die zwischenmolekularen Bindungen zwischen Molekülen *ungleicher* Art weniger häufig sein werden als idealer Vertauschbarkeit entspricht; dieser Tatsache versucht ja auch die statistisch-mechanische Theorie streng regulärer Lösungen — in vorläufig wohl noch unvollkommener Weise — Rechnung zu tragen²⁶. Entsprechend muß man an *unteren* kritischen Mischungspunkten, also

²³ *J. H. Hildebrand* und *S. E. Wood*, *J. chem. Physics* **1**, 817 (1933).

²⁴ Vgl. *H. Tschamler*, *Mh. Chem.* **79**, 223 (1948). — *H. Tschamler*, *F. Wettig* und *E. Richter*, *Mh. Chem.* **80**, 572 (1949).

²⁵ *Helv. chim. Acta* **33**, 737 (1950).

²⁶ *R. Fowler* und *E. A. Guggenheim*, *Statistische Thermodynamik*, S. 358 ff. Cambridge. 1949.

bei *exothermen* Systemen, Maximalwerte von ΔG_z über 300 cal/Mol erwarten, und es ist bemerkenswert, daß sich diese Erwartung im vorliegenden Fall als gerechtfertigt erweist.

Auf den *Gesamtverlauf* der partiellen molaren Größen näher einzugehen, erscheint verfrüht, da die vorliegenden Messungen das Gebiet der eigentlichen Randkonzentrationen noch nicht erfassen. Der Typ der Kurvenformen entspricht jedenfalls einer *stark unsymmetrischen* Lösung der *Duhem-Margules* Differentialgleichung, wie sie z. B. die Gleichung von *P. Flory*²⁷ darstellt. Doch besitzen die Werte sowohl der partiellen molaren Zusatzentropien, wie der freien Zusatzenthalpien unseres Systems das entgegengesetzte Vorzeichen, als sich — nach *Flory* — bei ausschließlicher Berücksichtigung der Verschiedenheit der Molvolumina der beiden Komponenten ergibt, so daß diese Grundannahme der *Flory*schen Rechnung hier sicher nicht maßgebend sein kann.

3. Die Viskosität der Mischung und ihr Verhältnis zu den thermodynamischen Funktionen.

Die besondere Eigenart unseres Systems: stark exothermes ΔH und deutlich endergones ΔG_z ermöglichte die Überprüfung einer Frage der neueren Theorie der Zähigkeit von Mischungen. Die Betrachtung des viskosen Fließens von Reinstoffen vom Standpunkt der *Eyringschen* Theorie⁷ zur absoluten Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen führt nämlich zu folgendem Ausdruck für die Viskosität:

$$\ln \eta = \ln (h N_L / V) + \Delta F^* / R T, \quad (4)$$

worin h = Plancksche Konstante, R = Gaskonstante, N_L = Loschmidt'sche Zahl, V = Molvolumen, ΔF^* = freie Energie der Aktivierung des viskosen Fließens, T = absolute Temperatur ist. Gl. (4) hätte große praktische Bedeutung, könnte man über den Wert von ΔF^* genaue Aussagen machen. *Eyring* und Mitarbeiter fanden nun, daß bei einer großen Anzahl reiner Flüssigkeiten einschließlich Wasser das Verhältnis von ΔF^* zur Verdampfungsenergie ΔU_{vap} im Mittel $1/2,45$ betrage und die Streuungen nicht sehr groß seien. Eine ähnliche Beziehung suchten sie für Mischungen aufzustellen; und zwar sollte man bei *idealen* Mischungen ΔF^* *additiv* aus den Werten der reinen Komponenten erhalten können, während bei *nicht-idealen* Mischungen ΔF^* vom additiven Wert um das — $1/2,45$ fache der *freien* Zusatz-Mischungs-Energie ΔF_z , *nicht* der gesamten Mischungsenergie ΔU , *abweichen* sollte. Hiernach sollte also gelten:

$$\text{bei reinen Flüssigkeiten: } \Delta F^* = U_{\text{vap}}/2,45; \quad (5)$$

$$\text{bei Mischungen: } \Delta F^*_{\text{exp}} - \Delta F^*_{\text{add}} = -\Delta F_z/2,45 \cong -\Delta G_z/2,45. \quad (6)$$

²⁷ J. chem. Physics 9, 666 (1941); 10, 51 (1942).

Obwohl schon Gl. (5) Kritik fand²⁸ und man außerdem speziell bei unserem System den Einwand machen könnte, daß besondere Anomalien vorliegen, erschien es doch wertvoll, Gl. (6) an diesem System nachzuprüfen, weil hier ΔH und ΔG_z — also sicher auch ΔU und ΔF_z — *verschiedenes Vorzeichen* haben, also sich sozusagen schon *qualitativ* entscheiden läßt, ob ΔF^* wirklich der freien Zusatzenergie und nicht der gesamten Mischungsenergie parallel geht.

Tabelle 4 gibt die ausgeführten Dichtebestimmungen wieder, Tabelle 5 die Messungen der Viskosität. Die Dichten wurden in *Sprengelschen* Pyknometern (Fehlergrenze $\pm 0,05\%$), die Viskositäten in *Ostwaldschen*

Tabelle 4. Die Dichten des Systems Wasser(l)—Triäthylamin bei 10 und 18° C.

x_1	0,0	0,0902	0,1307	0,1954	0,3012	0,4503	0,6515	0,8883	1
$t = 10^\circ$	0,7352	0,7422	0,7462	0,7522	0,7657	0,7858	0,8224	0,9171	0,9997
$t = 18^\circ$	0,7286	0,7372	0,7406	0,7479	0,7590	0,7784	0,8128	0,9029	0,9986

Viskosimetern (Fehlergrenze der Zeitmessung $\pm 0,1\%$) gemessen. Die Viskosimeter wurden mit Wasser geeicht, unter Zugrundelegung der Werte $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{1,0} = 1,3061 \text{ cP}$ und $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{1,8} = 1,0550 \text{ cP}$; angesichts der Verschiedenheit der Ausflußzeiten können die Absolutwerte der Viskosität nur eine geringere Genauigkeit beanspruchen als die Zeitmessung, doch reicht sie für unsere Zwecke sicher aus.

Die Viskositäten zeigen ein extrem gelegenes Maximum bei etwa $x_1 = 0,86$ ($v_1 = 0,45$). Die aus den Viskositäten bei 0, 10 und 18° nach Gl. (4) abgeleiteten Werte der freien Aktivierungsenergie des viskosen Fließens ΔF^*_{exp} und auch die hieraus für 10° berechnete Gesamtenergie dieser Aktivierung ΔU^* zeigen einen ähnlichen Gang mit der Konzentration (Tabelle 6). Insbesondere ist aber durchwegs die Differenz

Tabelle 5. Die Viskositäten des Systems Wasser(l)—Triäthylamin (in c P).

x_1	0,0	0,0905	0,1953	0,2402	0,3030	0,4510	0,6400	0,7870	0,8600	0,9497	(1)
$t = 0^\circ$	0,448	0,530	0,672	0,761	0,972	1,607	4,62	9,81	11,79	7,60	(1,789)
$t = 10^\circ$	0,398	0,464	0,587	0,644	0,754	1,212	2,906	5,435	6,347	4,410	(1,306)
$t = 18^\circ$	0,368	0,418	0,512	0,568	0,647	0,979	2,060	3,477	4,110	3,112	(1,055)

$\Delta F^*_{\text{exp}} - \Delta F^*_{\text{add}}$ stark *positiv*, während sie nach Gl. (6) wegen $\Delta G_z > 0$ negativ sein sollte. Will man also bei unserem System an einer einfachen Beziehung zwischen den thermodynamischen Funktionen des Aktivierungs-

²⁸ M. S. Telang, J. chem. Physics 17, 536 (1949).

prozesses des viskosen Fließens zu denen der Mischung festhalten, so könnte hierfür nur eine der exothermen Größen ΔH bzw. ΔU , keineswegs aber das endergone ΔG_z in Frage kommen. Korrekterweise hätten wir

Tabelle 6. Die thermodynamischen Funktionen des Aktivierungsprozesses des viskosen Fließens des Systems Wasser(1)—Triäthylamin (in cal/Mol bzw. cal/grad Mol).

x_1	ΔF_0^*	ΔF_{10}^*	ΔF_{18}^*	ΔS_{10}^*	ΔU_{10}^*	$(\Delta F^*_{\text{exp}} - \Delta F^*_{\text{add}})_{10}$	$(\Delta U^*_{\text{exp}} - \Delta U^*_{\text{add}})_{10}$
0,0	2731	2768	2807	—4,3	1550	0	0
0,0905	2775	2805	2829	—3,0	1955	83	145
0,1953	2844	2879	2882	—2,0	2215	207	130
0,2402	2886	2898	2912	—1,5	2475	246	205
0,3030	2946	2944	2944	+0,1	2970	322	515
0,4510	3134	3099	3067	3,1	3975	543	1055
0,6400	3533	3398	3310	12,2	6855	930	3350
0,7870	3749	3560	3413	18,7	8960	1158	4910
0,8600	3726	3523	3379	19,2	8956	1153	4835
0,9497	3298	3119	3012	15,6	7535	789	3080
1	2348	2300	2236	8,2	4620	0	0

allerdings den Vergleich nicht mit den *Enthalpien*, sondern mit den freien (ΔF_z) bzw. gesamten *Energien* (ΔU) der Mischung durchführen sollen; da uns die zur Umrechnung²⁹ nötigen Kompressibilitäten nicht zur Verfügung stehen, müssen wir uns mit dem Hinweis begnügen, daß der Unterschied wohl nur bei dem Wertepaar ΔH bzw. ΔU stärker ins Gewicht fallen kann, daß sich aber auch hier am *Vorzeichen* und am Konzentrationsgang nichts Wesentliches ändern wird, so daß die grundsätzliche Vorzeichendiskrepanz zur *Eyringschen* Annahme bestehen bleibt. —

Herrn Prof. Dr. L. Ebert schulde ich besonderen Dank für zahlreiche anregende Diskussionen und Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Tschamler bin ich für seine Betreuung während meiner Dissertation sehr verpflichtet. Die Herren F. Grass, R. Kullnig und L. Schlager haben mich bei den Messungen der Dichten und der Viskositäten sowie bei den Destillationsversuchen in dankenswerter Weise unterstützt. Schließlich hat die *Österreichische Stickstoffwerke A. G., Linz*, weitgehend vorgereinigtes Triäthylamin zur Verfügung gestellt, was die Ausführung der Arbeit sehr wesentlich gefördert hat.

²⁹ Vgl. G. Scatchard, Trans. Faraday Soc. **33**, 160 (1937).

Über das Monohydrochlorid und Monoaminoxid des Lupanins.

Von

F. Galinovsky und G. Kainz.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dez. 1950.)

Gelegentlich einer neuerlichen Untersuchung der Alkaloide von *Lupinus albus* ging bei der Trennung der Alkaloide durch fraktionierte Destillation bei 0,01 Torr nach Abtrennung des Lupanins bei einer Temperatur von über 190° eine Verbindung als Sublimat über, die nach weiterer Reinigung bei 263 bis 265° schmolz, an der Luft Wasser anzog und sich dabei in ein Dihydrat vom Schmp. 128 bis 129° umwandelte. J. F. Couch¹ hatte vor einiger Zeit aus in Amerika vorkommenden Lupinen ein Alkaloid vom Schmp. 256 bis 257° isoliert, das gleichfalls ein Dihydrat vom Schmp. 128 bis 129° gab. Die Molekularformel dieses als Trilupin bezeichneten Alkaloids war $C_{15}H_{24}O_3N_2$. Couch sah das Trilupin als Diaminoxid des d-Lupanins an. Zu dieser Annahme kam er vor allem dadurch, daß einerseits das Trilupin mit Salzsäure in das Lupanin-dihydrochlorid überging, andererseits beim Einwirkenlassen von Calciumperoxyd auf d-Lupanin-dihydrochlorid eine Verbindung erhalten wurde, die mit Trilupin identisch war.

Da nun auch die C,H-Werte unserer aus *Lupinus albus* gewonnenen Verbindung einigermaßen auf die Molekularformel des Trilupins paßten, hielten wir zuerst eine Identität unserer Verbindung mit dem Trilupin von Couch für möglich, zweifelten aber aus verschiedenen, später noch erwähnten Gründen an dem Vorliegen eines Diaminoxids des Lupanins. Um die Frage kurzerhand zu entscheiden, führten wir eine katalytische Hydrierung unseres Produktes mit Platinoxid nach Adams durch. Da die CO-Gruppe des Lupanins, wie schon früher gezeigt wurde², bei diesen Bedingungen unter Verbrauch von 2 Mol. Wasserstoff und Bildung von Spartein glatt reduziert wird, müßte ein Lupanin-di-N-oxid, wenn es bei

¹ J. Amer. chem. Soc. 58, 1296 (1936); 59, 1469 (1937).

² F. Galinovsky und E. Stern, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 132 (1944).

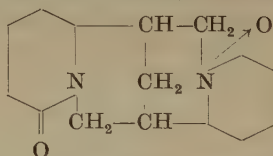
der katalytischen Reduktion in Spartein übergeht, 4 Mol. Wasserstoff verbrauchen. Bei der Hydrierung des Hydrats mit PtO_2 als Katalysator erhielten wir nun erwartungsgemäß Spartein, wobei aber nur die zur Reduktion der CO-Gruppe zur CH_2 -Gruppe nötigen 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden. Die Struktur eines Diaminoxys war damit ausgeschlossen. Bei der daraufhin erfolgten weiteren Untersuchung unserer Verbindung erwies sich überraschenderweise, daß sie Chlor enthielt, das in wäßr. Lösung mit AgNO_3 fällbar war. Das Hydrat besaß nach der Gesamtanalyse die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und stellte das schon bekannte Lupanin-monohydrochlorid³ vor, das bei der Aufarbeitung der Alkaloide, wie sie im experimentellen Teil näher beschrieben ist, im Chloroformextrakt der *alkalischen* Lösung enthalten war. Das so gewonnene Lupanin-monohydrochlorid war aber, wie seine Drehung und weitere Versuche damit zeigten, nicht das Hydrochlorid des reinen d-Lupanins, sondern entsprechend dem Vorkommen von d-Lupanin und d,l-Lupanin in *Lupinus albus* ein Gemenge der Monohydrochloride des d-Lupanins und d,l-Lupanins.

Wir haben aus diesem Grunde auch das reine d-Lupanin-monohydrochlorid dargestellt und seine Eigenschaften untersucht. Man erhält es aus dem Dihydrochlorid beim Erhitzen im Vakuum; dabei sublimiert es nach der HCl-Abspaltung bei einer Temperatur von 180 bis 200° und zeigt dann einen Vak.-Schmp. von 265 bis 266°. An der Luft zieht das Monohydrochlorid Wasser an und geht ebenso wie beim Umlösen in ein Dihydrat über, das im Vak.-Röhrchen bei 131 bis 132° schmilzt. Wir führten weiters Extraktionsversuche mit d-Lupanin-dihydrochlorid aus schwach alkalischer Lösung mit Chloroform durch und fanden im Extrakt neben d-Lupanin immer etwas d-Lupanin-monohydrochlorid. Das im Chloroform vorgefundene Hydrochlorid kann sich dabei zumindest teilweise auch nachträglich aus dem d-Lupanin in der Chloroformlösung gebildet haben, da beim Stehenlassen von reinem d-Lupanin in Chloroform in Gegenwart von Wasser und bei Belichtung, wie wir nachgewiesen haben, Monohydrochlorid entsteht. Mit dieser Tatsache steht auch die Beobachtung im Einklang, daß wir bei der Aufarbeitung des Alkaloidgemisches aus *Lupinus albus* im Chloroform immer weit größere Mengen des Lupanin-monohydrochlorids fanden, wenn die alkalische Lösung nicht im Extraktor mit Chloroform extrahiert, sondern im Scheidetrichter damit ausgeschüttelt wurde, wobei sich starke Emulsionen bildeten, deren Trennung nur langsam erfolgte. Wir werden uns mit diesen Erscheinungen, die wir auch gelegentlich der Aufarbeitung und Extraktion von Alkaloidgemischen bei anderen Alkaloiden von Lactamcharakter beobachten konnten, später noch näher befassen. Vorläufig ist nur zu

³ Th. A. Henry, *The Plant Alkaloids*, 4th ed., London: J. & A. Churchill Ltd. 1949. S. 128.

sagen, daß das Auffinden der Monohydrochloride solcher Lactame im Chloroformextrakt der wäßrig-alkalischen Lösungen im Verein mit ihrer relativ großen Flüchtigkeit bei nicht genauer Untersuchung dazu führen kann, sie als genuine Alkaloide mit mehreren O-Atomen anzusehen, da ja analytisch 1 Cl-Atom im Molekül ungefähr 2 O-Atomen entspricht.

Wir haben uns nun noch näher mit dem *Lupanin-aminoxyd* befaßt. Es war uns schon unwahrscheinlich vorgekommen, daß das Lupanin ein Diaminoxid geben soll, erstens aus theoretischen Gründen, da ein lactamartig gebundenes N-Atom wegen der Mesomerie der Säureamid-Gruppe nur geringe Tendenz zeigen wird, noch Sauerstoff anzulagern, zweitens, weil selbst das Spartein mit 2 basischen N-Atomen nur ein Monoaminoxid gibt⁴. Wir haben daher den Versuch von Couch⁵, der durch Einwirkenlassen von CaO₂ auf Lupanin-dihydrochlorid zum Diaminoxid gelangte, wiederholt, konnten aber bei der Aufarbeitung des Versuches nach seinen Angaben und Extraktion der wäßrigen, schwach alkalischen Lösung mit Chloroform wieder nur das Monohydrochlorid des d-Lupanins erhalten. Ein Monoaminoxid des Lupanins haben bereits E. Ochiai, Y. Ito und M. Maruyama⁶ als öliges Produkt bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf d-Lupanin bekommen. Wir haben diesen Versuch ebenfalls durchgeführt und eine glasige, hygroskopische Substanz erhalten, die bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium 1 Mol.



Wasserstoff verbrauchte und dabei wieder in d-Lupanin überging. Nach diesem Ergebnis und der Analyse von Derivaten, die mit den von den japanischen Autoren hergestellten anscheinend identisch sind, ist die mit H₂O₂ aus d-Lupanin erhaltene Verbindung ein Monoaminoxid, dem die vorstehende Formel zukommen muß, in der das O-Atom der N-Oxyd-Gruppe an das basische N-Atom gebunden ist. Übereinstimmend mit diesem Resultat und den theoretischen Überlegungen ist auch der Befund der genannten japanischen Autoren⁶, daß das N-Isoamylpiperidin mit H₂O₂ ein Aminoxyd gibt, das N-Isoamylpiperidon dagegen nicht. Während also die Existenz eines Monoaminoxyds des d-Lupanins gesichert ist, erscheint die des Diaminoxids nicht bewiesen und sehr unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

Extraktion der Samen von Lupinus albus und Aufarbeitung des Alkaloidgemisches. Der feingemahlene Samen der einheimischen Weißlupine wurde

⁴ Max und Michel Polonovski, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 891 (1936).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 58, 1296 (1936).

⁶ J. pharmac. Soc. Japan 59, 270 (1939); Chem. Zbl. 1940 I, 1841.

im Soxhlet mit Methanol erschöpfend extrahiert. Nach Abdestillieren des Methanols, zum Schluß im Vak., wurde der zähflüssige Rückstand in heißem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. mit konz. HCl versetzt und mit Chloroform im Extraktor ausgezogen. — Die Lösungen neigten stark zur Emulsionsbildung, wie auch schon früher von anderen Autoren beobachtet worden war. Insbesondere bei dem Versuch, den Rohextrakt unter Erhitzen in verd. HCl zu lösen, entstanden viskose Lösungen, die später beim Ausschütteln mit Chloroform im Scheidetrichter starke, schwer trennbare Emulsionen ergaben. Durch Ausziehen der Lösung im Chloroformextraktor konnte die Emulsionsbildung weitgehend hintangehalten werden. — Die salzsaure Lösung wurde sodann im Vak. eingeeengt, alkalisch gemacht und wieder im Extraktor mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms resultierten die Rohalkaloide, die durch Destillation bei 0,01 Torr getrennt wurden. Aus 1 kg Samen wurden folgende Alkaloidmengen erhalten: 7,3 g Lupanin, bis zirka 190° (Luftbad) übergehend, und 0,3 g eines Sublimates, das bei 190 bis 230° Luftbadtemp. langsam überging. Ein Vielfaches dieser hoch übergehenden Fraktion wurde erhalten, wenn die alkalische Lösung der Alkaloide im Scheidetrichter ausgeschüttelt wurde, wobei wieder starke Emulsionen auftraten. Aus der Hauptfraktion konnten durch Kristallisation aus Petroläther 3,92 g des schwerer löslichen rac. Lupanins abgetrennt werden. Schmp. 98 bis 99°. Der Rest erwies sich als d-Lupanin, das über das D-Bitartrat gereinigt wurde. Das bei 190 bis 238° übergehende gelblich gefärbte Sublimat wurde aus Aceton-Essigester umgelöst, wobei es rein weiß erhalten wurde, und nochmals im Hochvak. bei 180 bis 200° (Luftbad) sublimiert. Es schmolz dann im Vak.-Röhrchen bei 263 bis 265° (Berlblock). Die Verbindung zog an der Luft Wasser an und ging ebenso wie beim Umlösen in ein Dihydrat vom Schmp. 128 bis 129° über. Sie löste sich sehr gut in Wasser und Alkohol, gut in Chloroform, heißem Aceton und Essigester und war fast unlöslich in Äther und Petroläther. Sie enthielt Chlor, das sich mit AgNO_3 in wäßr. Lösung fällen ließ. Nach der Analyse und allen Eigenschaften lag das Monohydrochlorid des Lupanins vor. Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals aus Aceton-Wasser umgelöst, bei 10 Torr und 40° getrocknet und dann 1 Std. an der Luft stehengelassen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 56,13, H 9,11, Cl 11,05.

Gef. C 56,37, H 9,15, Cl 11,17.

Wasserbestimmung. 0,0959 g Hydrat wurden im Wasserstrahlvak. 1 Std. auf 130 bis 140° erhitzt und dann im Exsikkator über P_2O_5 auskühlen gelassen. Die Gewichtsabnahme betrug 0,0108 g, was einem Wassergehalt von 11,26% entspricht. Ber. für $2 \text{H}_2\text{O}$: 11,23%.

Drehung. $\alpha_D = 0,78^\circ$ (Wasser, $c = 4,1$, 0,5-dm-Rohr): $[\alpha]_D^{20} = +38,0^\circ$; diese Drehung des Hydrats entspricht einer spezif. Drehung des wasserfreien Monohydrochlorids von $+42,8^\circ$ (d-Lupanin-monohydrochlorid: $[\alpha]_D^{20} = +63,60^\circ$).

Katalytische Hydrierung. 0,15 g der wasserfreien Verbindung wurden in 5%iger Salzsäure mit PtO_2 als Katalysator hydriert. In 21 Stdn. wurden bei 23° und 750 Torr 27 ccm H_2 aufgenommen, während sich für die Reduktion der CO- zur CH_2 -Gruppe 26 ccm H_2 berechnen lassen. Bei der üblichen Aufarbeitung der Hydrierung wurde Spartein erhalten. Schmp. des Pikrates 206°. Bei der Oxydation des erhaltenen Sparteins mit Kaliumferrieyanid in alkalischer Lösung wurde eine kristallisierte Substanz erhalten, deren Schmp.

nach 2maligem Umlösen aus Petroläther bei 99 bis 102° lag. Sie war also ein Gemenge von 1-Oxysparteïn (Schmp. 87°) und d,1-Oxysparteïn (Schmp. 112°).

d-Lupanin-monohydrochlorid. d-Lupanin-dihydrochlorid wurde nach Couch⁵ durch Versetzen von reinstem d-Lupanin in Alkohol-Aceton-Lösung mit konz. HCl hergestellt. Die auskristallisierte Verbindung wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Vak.-Exsikkator über Schwefelsäure stehengelassen. Das Hydrochlorid schmolz dann bei 164° unscharf und wurde bei weiterem Erhitzen nach Gasentwicklung (HCl-Abspaltung) wieder fest. Die Analyse bestätigte das Vorliegen des Dihydrochlorids des d-Lupanins. Die Verbindung war hiezu noch über P₂O₅ im Exsikkator, dann 2 Stdn. an der Luft stehengelassen worden.

C₁₅H₂₄ON₂ · 2 HCl · H₂O. Ber. Cl 20,90. Gef. Cl 20,62, 21,00.

Ein Teil des Dihydrochlorids wurde bei 0,01 Torr erhitzt, wobei nach Abspaltung von HCl das d-Lupanin-monohydrochlorid bei 180 bis 200° Luftbadtemp. sublimierte. Es schmolz im Vak.-Röhrchen bei 266 bis 267° (korr.). Durch Umlösen aus Aceton-Wasser wurde wieder das Dihydrat erhalten, das im offenen Röhrchen unscharf bei 127 bis 129° (Entweichen von H₂O), im Vak.-Röhrchen bei 131 bis 132° schmolz.

Drehung. $\alpha_D = +0,94^\circ$ (Wasser, $c = 3,33$, 0,5-dm-Rohr): $[\alpha]_D^{20} = +56,46^\circ$; diese Drehung des Dihydrats entspricht einer spezif. Drehung des wasserfreien Hydrochlorids von $+63,60^\circ$.

Beim Versetzen der wäßr. Lösungen des Monohydrochlorids mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure wurden ein Pikrat vom Schmp. 180° und ein Chloroplatinat vom Zersp. 224° erhalten, die erwartungsgemäß identisch waren mit dem Pikrat und Chloroplatinat des d-Lupanins.

Extraktionsversuch. Eine wäßr. Lösung von d-Lupanin-dihydrochlorid wurde gegen Lackmus alkalisch gemacht und im Extraktor mit Chloroform ausgezogen. Das Chloroform wurde abdestilliert, der ölige Rückstand, der zur Hauptsache aus Lupanin bestand, mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung vom Ungelösten abgegossen. Der nun hinterbleibende Rückstand wurde in heißem Aceton, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt waren, gelöst. Nach einigem Stehen bei 0° schieden sich Kristalle aus, die nach vorsichtigem Trocknen im Vak.-Röhrchen bei 132° schmolzen. Durch Sublimation im Hochvak. wurde wieder das bei 266 bis 267° schmelzende wasserfreie d-Lupanin-monohydrochlorid erhalten.

Schließlich wurde genau nach den Angaben von Couch⁵ versucht, das d-Lupanin-dihydrochlorid mit CaO₂ umzusetzen. Nach Einwirkenlassen des Peroxyds wurde die schwach alkalische Lösung mit Chloroform extrahiert, wobei wie oben an kristallisiertem Produkt wieder nur das d-Lupanin-monohydrochlorid erhalten wurde.

Bildung von d-Lupanin-monohydrochlorid aus d-Lupanin in Chloroform. 0,368 g d-Lupanin wurden in 10 ccm wäßrigem Chloroform 1 Monat am Licht stehengelassen. Aus der stark braungefärbten Lösung wurde das Chloroform abdestilliert, der Rückstand zur Abtrennung des Lupanins mit Äther aufgenommen und der ungelöste Anteil aus Aceton kristallisieren gelassen. Vak.-Schmp. einer Probe 131°. Der Hauptteil wurde bei 0,01 Torr und 180 bis 220° Luftbadtemp. destilliert und das ölige Destillat mit Aceton zur Kristallisation gebracht. Das rein weiße Monohydrochlorid wog 0,102 g.

Bei einem 2. Versuch wurden 0,374 g d-Lupanin in 10 ccm frisch über CaCl₂ destill. Chloroform 1 Monat im Dunkeln stehengelassen. Die Braun-

färbung war geringer als beim 1. Versuch. Nach gleicher Aufarbeitung wurden 0,021 g des Lupanin-monohydrochlorid-dihydrats erhalten.

d-Lupanin-monoaminoxid. 1 g d-Lupanin, das über das D-Bitartrat (Vak.-Schmp. 198°) gereinigt worden war, wurde mit 10 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd (4facher Überschuß) versetzt, geschüttelt, bis die Base gelöst war, und 7 Tage stehengelassen. Nun wurde das überschüssige H_2O_2 mit Pd-Mohr zersetzt und nach Abfiltrieren des Pd die wäßr. Lösung mit reinem Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand betrug nur 0,01 g. Die wäßr. Lösung wurde dann im Vak.-Exsikkator über Silicagel eingedunstet. Nach mehrtägigem Stehen im Vak. blieb eine glasartige, sehr hygroskopische Masse zurück, die keinerlei Kristallisationstendenz zeigte. Im Vak.-Röhrchen erweichte sie bei zirka 105° unter Aufschäumen und ließ sich auch beim Trocknen bei 70° im Vak. nicht völlig wasserfrei erhalten, weshalb auf die Analyse verzichtet wurde. Dagegen wurden Derivate, das Pikrat, Chloraurat und Perchlorat, hergestellt, deren Analyse im Verein mit dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung das Vorliegen eines Monoaminoxids bewies.

Pikrat. Beim Versetzen der wäßr. Lösung des Aminoxyds mit Pikrinsäurelösung entstand eine ölige Fällung, die beim Stehen im Eisschrank kristallisierte. Nach dem Umlösen aus Alkohol lag der Schmp. bei 199° (*Ochiai*, *Ito* und *Maruyama*⁸ fanden einen Schmp. von 189°).

$C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 51,10, H 5,52. Gef. C 51,25, H 5,37.

Aurat. Die salzsaure Lösung des Aminoxyds wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Es schied sich eine kristalline Fällung aus, die aus Alkohol-Wasser umgelöst wurde. Nadeln, Vak.-Schmp. 215° (216°⁶). Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvak. getrocknet.

$C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$. Ber. C 29,80, H 4,17, Au 32,62.
Gef. C 29,91, H 4,16, Au 32,51.

Perchlorat. Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit Perchlorsäure fiel ein gut kristallisierter Niederschlag aus, der 2mal aus Wasser umgelöst wurde. Die Verbindung kristallisiert mit Kristallwasser. Der Vak.-Schmp. der bei 100° im Hochvak. getrockneten, wasserfreien Substanz lag bei 238° (Zers.) (247°⁶).

$C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HClO_4$. Ber. C 49,39, H 6,90. Gef. C 49,36, H 6,88.

Katalytische Reduktion des d-Lupanin-N-oxys. 0,372 g d-Lupanin-N-oxid wurde in 10 ccm 5%iger HCl bei Anwesenheit von 0,1 g Pd-Mohr mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme von H_2 erfolgte bei Zimmertemp. sehr rasch und war nach 3 Stdn. beendet. Der H_2 -Verbrauch betrug 33 ccm, während für eine Abreduktion des Aminoxyd-sauerstoffs 33,3 ccm berechnet werden. Das Filtrat vom Pd wurde eingedampft und der kristalline Rückstand bei 0,01 Torr und 180 bis 200° sublimiert. Das Sublimat schmolz bei 266° und war mit d-Lupanin-monohydrochlorid identisch.

Von den chemischen Simultansystemen.

Erwiderung an E. Abel.

Von

A. Skrabal, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., Graz¹.

(Eingelangt am 11. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

1. In seinen Ausführungen zu meiner letzten Arbeit² wendet sich Kollege Abel³ vornehmlich gegen „meine Simultankinetik“. Sie ist nicht von heute auf morgen entstanden, sondern die Frucht einer langjährigen, experimentellen und theoretischen Befassung mit den Problemen der chemischen Kinetik. Ich darf sie mit allem Recht als „mein“ Werk bezeichnen, obwohl sich dieses auf den gesicherten Ergebnissen meiner Vorgänger und Vorläufer aufbaut. Den Ausgangspunkt meiner Überlegungen bildet der grundlegende Begriff der „unabhängigen Reaktionen“⁴, der von R. Wegscheider und von A. Rakowski geschaffen wurde und notwendig zur Ein- und Mehrakttheorie der Simultankinetik führt.

Meine Simultankinetik ist zweifellos neu, und alles Neue erfordert Zeit, um sich durchzusetzen. Diese Neuheit und nicht — wie Abel meint — die Terminologie ist der wahre Grund, warum meine Simultankinetik bisher noch nicht die gehörige Beachtung gefunden hat.

2. E. Abel beanstandet die vielen Termini, weil er nicht wahrhaben will, daß hinter den Worten Begriffe stehen. Einzelne dieser Begriffe sind sehr alt. So geht die Zerlegung der Zeitgesetze der chemischen Kinetik in einen thermodynamischen und einen kinetischen Anteil auf J. H. van 't Hoff zurück⁵. Ersteren habe ich als „Richtungsdifferenz“, letzteren als „Geschwindigkeitsfaktor“ bezeichnet. Diese Zerlegung läßt sich sowohl bei den nicht weiter teilbaren Urreaktionen als auch bei den aus letzteren aufgebauten Bruttovorgängen durchführen. Das muß so sein, denn mit den Teilreaktionen sind notwendig auch die betreffenden

¹ Anschrift: Graz, Humboldtstraße 29.

² A. Skrabal, Mh. Chem. 82, 210 (1951).

³ E. Abel, Mh. Chem. 82, 377 (1951).

⁴ Siehe namentlich A. Skrabal, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 219 (1949).

Bruttoreaktionen ins Gleichgewicht gelangt. An den schönen Untersuchungen von *E. Abel* und *Hermann Schmid*⁶ über die Kinetik der Salpetrigsäure habe ich vor kurzem die Bedeutung der beiden Begriffe dargetan⁵.

3. Ganz besonders scharf wendet sich *Abel* gegen die *Mehrakttheorie*, die er als „*Zerstückelung*“ des Reaktionsablaufes von Simultansystemen bezeichnet, und gegen die von mir immer wieder geltend gemachte, zwischen zwei Reaktionsakte fallende „*reaktions- oder umsatzlose Pause*“.

Beide folgen aus den simultanen Differentialgleichungen, die bei *monomolekularen* Systemen leicht zu integrieren sind. Bei *zwei* unabhängigen Reaktionen resultiert die quadratische Gleichung⁷

$$\left. \begin{aligned} \varrho^2 - \alpha \varrho + \beta &= 0 \\ \alpha &= k_1 + k_2 + k_3 + k_4 \\ \beta &= k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_2 k_4 \end{aligned} \right\}$$

mit den Wurzeln ϱ_1 und ϱ_2 .

Wenn ϱ_1 und ϱ_2 von ähnlicher Größenordnung sind ($\varrho_1 \sim \varrho_2$), so verläuft der Vorgang als Einakter. Ist jedoch $\varrho_1 \gg \varrho_2$, so entartet die quadratische Gleichung zu den beiden linearen:

$$\varrho - \alpha = 0, \quad \alpha \varrho - \beta = 0.$$

Erstere liefert die große Wurzel $\varrho_1 = \alpha$, letztere die kleine $\varrho_2 = \beta/\alpha$, und der Vorgang verläuft als Zweiakter.

Sind im System drei unabhängige Reaktionen vorgelegen, so resultiert die kubische Gleichung

$$\varrho^3 - \alpha \varrho^2 + \beta \varrho - \gamma = 0,$$

wo α, β, γ wieder die Geschwindigkeitskoeffizienten enthalten. Sind alle drei Wurzeln von ähnlicher Größe, so liegt der Einakter vor. Sind es zwei, so entartet die kubische Gleichung zu einer quadratischen und einer linearen, und es resultiert der Zweiakter. Sind schließlich alle drei Wurzeln untereinander sehr verschieden, so degeneriert die kubische Gleichung zu drei linearen und der Vorgang ist ein Dreiakter.

Bei *n* unabhängigen Reaktionen kann also der Ablauf des Systems als Einakter bis *n*-Akte erfolgen⁸.

⁵ Literatur in *A. Skrabal*, Mh. Chem. **82**, 107 (1951).

⁶ *E. Abel* und *Hermann Schmid*, Z. physik. Chem. **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 430 (1928); **148**, 337 (1930); Z. Elektrochem. **35**, 712 (1929); **36**, 692 (1930); **37**, 626 (1931); **43**, 337 (1937).

⁷ *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 190ff. Dresden und Leipzig. 1941.

⁸ Eine eingehende Lösung und Diskussion des Problems habe ich in einer Arbeit durchgeführt und das Manuskript einer führenden Zeitschrift vorgelegt; es wurde jedoch durch Bombeneinwirkung vernichtet. Seither

Analog verhalten sich die Systeme polymolekularer Reaktionen, nur sind die Differentialgleichungen derartiger Systeme im allgemeinen nicht integrierbar.

4. Vollständig ablehnend verhält sich *Abel* gegenüber der zwischen zwei Reaktionsakten liegenden „reaktions- oder umsatzlosen Pause“, von der er behauptet, daß es eine solche „selbstverständlich nicht gibt“. Überzeugender und eindringlicher als Worte vermögen Zahlenbeispiele zu wirken. Ich wähle einen sehr drastischen Fall, den ich vor Jahren ausgerechnet habe⁹. Es handelt sich um ein System, das ein monomolekulares Pendant zu dem System der Jod-Jodion-Katalyse ist. Im ersten Akte des Zweiakters verläuft $A \rightarrow B$ allein im merklichen Ausmaße. Diese Reaktion ist zur Zeit 10^5 so gut wie abgelaufen. Die Reaktion $B \rightarrow C$ des zweiten Aktes setzt erst zur Zeit 10^{43} merklich ein. In den ungeheueren Zeitabschnitt von 10^5 bis 10^{43} fällt die reaktionslose Pause. Während derselben herrscht Reaktionsstillstand, alle Konzentrationen sind *konstant* und kein meßbarer Umsatz hat statt. Die konstanten Konzentrationen der reaktionslosen Pause sind $A = 10^{-38}$, $B = 1$ und $C = 10^{-6}$. Erst im Zeitpunkt 10^{47} hat auch die Reaktion des zweiten Aktes ihren Abschluß gefunden.

Die chemische Reaktion ist ein „Ereignis“, das erst dann einsetzt, wenn seine Zeit gekommen ist, und abschließt, wenn diese verstrichen ist. Das gilt sowohl für einfache, als auch für Bruttoreaktionen. Die Reaktion $A \rightarrow B$, die denkbar einfachste, habe den Koeffizienten $k = 1$ von der Dimension Minute⁻¹ und soll von $A = 1$ ausgehen. Obwohl ihre Geschwindigkeit zu Anfang ($t = 0$) am größten ist, ist ihr Umsatz erst nach 10^{-3} Minuten merklich, und nach 10 Minuten ist die Reaktion abgelaufen¹⁰. Jede Reaktion hat also *ihre Zeit* und *ihren eigenen Zeitmaßstab*. Bei den Reaktionen eines Mehrakters sind diese sehr verschieden und daher die reaktions- oder umsatzlose Pause zwischen den aufeinanderfolgenden Akten.

Ich wäre Herrn Kollegen *Abel* sehr dankbar, wenn er meine Überlegungen und Rechnungen überprüfen und mich auf etwaige Fehler aufmerksam machen würde.

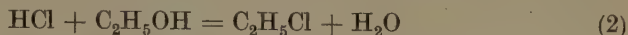
Von der reaktionslosen Pause macht man in der chemischen Praxis weitgehend Gebrauch. Soll nach einem Simultansystem ein *bestimmter Stoff* in *bester Ausbeute* gewonnen werden, so wird man ihn nach seiner Bildung im betreffenden Reaktionsakte während der diesem Akte folgenden Pause aus dem System herausnehmen und ihn derart vor seiner Abreaktion bewahren.

habe ich weder Zeit noch Lust gehabt, die Rechenarbeit neuerlich in Angriff zu nehmen (A. S.).

⁹ A. Skrabal, Mh. Chem. 66, 129 (1935).

¹⁰ A. Skrabal, Homogenkinetik, S. 20.

So haben in dem aus Essigsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff hergestellten System folgende drei Reaktionen



statt, von welchen jedoch wegen der Beziehung $(1) + (3) = (2)$ nur zwei unabhängig sind. Das System kann daher entweder als Einakter oder als Zweiaakter abreagieren.

Im üblichen Experimente liegt ein Zweiaakter vor. Im ersten Akt verläuft die durch HCl katalysierte Reaktion (1) am raschesten, erst im zweiten, viel langsameren Akte bildet sich Äthylchlorid in erheblichem Ausmaße. Nimmt man daher mit Ende des ersten Aktes das gebildete Äthylacetat durch Destillation bei tiefer Temperatur aus dem System heraus, so kann man den Essigester in *besserer* Ausbeute erhalten, als dies nach der Lage des totalen Gleichgewichtes möglich wäre¹¹. Die reaktionslose Pause, die es — nach *Abel* — „selbstverständlich nicht gibt“, ist also von eminenter praktischer Bedeutung.

5. Der *Abel* vorschwebende „unzerstückelte Reaktionsverlauf“ entspricht dem *Einakter*. Er hat statt, sowie die Geschwindigkeiten einer „erlaubten Gruppe“ von unabhängigen Reaktionen des Systems von ähnlicher Größe sind, und sein Ergebnis ist das totale Gleichgewicht⁴. Gäbe es nur Einakter, so wäre dies der Fatalismus in der Chemie. Aus einer tausendfältigen Erfahrung weiß man aber, daß das chemische Geschehen *lenkbar* ist, und die Lenkung eines vorgegebenen Systems kann nur in der Weise vorgenommen werden, daß man die relativen Geschwindigkeiten der einzelnen unabhängigen Reaktionen derart ändert, daß das Geschehen in die *gewünschte* Reaktionsbahn *geleitet* wird. Als dann resultieren aber Mehrakter. Alle Momente, die die Geschwindigkeiten der unabhängigen Reaktionen verschiedentlich oder selektiv beeinflussen (Katalyse, Konzentration, Temperatur, Medium, ja sogar der Mischungsvorgang¹²), haben auch lenkende Wirkung.

6. Auch die „Fließgleichgewichte“, die — nach *Abel* — „mit mir ihr arges Spiel treiben“, gehen immer nur aus Mehraktern hervor. Sie sind nicht im vorhinein gegeben, sondern müssen sich in einem Reaktionsakte erst ausbilden, worauf sie in den folgenden Akten Fließgleichgewichte sind. Lange Zeit war die Benennung „laufendes Gleichgewicht“ üblich. Der Zoologe *L. von Bertalanffy*¹³ — und nicht ich — hat für letzteres

¹¹ *R. Wegscheider* und *W. von Amann*, Mh. Chem. **36**, 633 (1915). — *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **43**, 309 (1937).

¹² *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 77 (1947).

¹³ *L. von Bertalanffy*, Biologie und Medizin, S. 11. Wien. 1946.

das Wort „Fließgleichgewicht“ geprägt. Als Chemiker verstehe ich unter letzterem ein „*chemisches Gleichgewicht*“, der Biologe von *Bertalanffy* faßt den Begriff weiter, indem er *auch stationäre Zustände* miteinbezieht. Es kommt nicht auf das Wort an, sondern auf das, was darunter gemeint ist. Welche verschiedenen Begriffe stehen nicht alle hinter den Worten „System“, „Körper“ und „Phase“! In der Folge habe ich dem einfacheren Worte „Fließgleichgewicht“ gegenüber dem Doppelworte „laufendes Gleichgewicht“ den Vorzug gegeben.

In einem Gefäß, dessen Inhalt durch seine Wände vor der Aufnahme von Wärme aus der Umgebung durch Leitung und Strahlung geschützt ist (Thermosflasche), befinde sich bei gegebenem Druck Eis und Wasser von der betreffenden Schmelztemperatur. Es liegt ein *stehendes* Gleichgewicht vor, die absoluten und relativen Mengen von Eis und Wasser ändern sich *nicht*. Eine derartige Thermosflasche ist eine ideale Vorrichtung. In der Wirklichkeit gibt es keine solche, die reale Vorrichtung und ihr Inhalt werden aus der wärmeren Umgebung *langsam* Wärme erhalten. Wir haben dann Eis und Wasser im *Fließgleichgewicht*. Die aufgenommene Wärme wird dazu verwendet, um Eis von Schmelztemperatur in Wasser von Schmelztemperatur zu verwandeln. Das Schmelzwasser wird sich auf Kosten des Schmelzeises vermehren. Die Geschwindigkeit des Schmelzprozesses wird aber nicht von letzterem selbst, sondern von der Geschwindigkeit der *Wärmeaufnahme* abhängen.

Genau so liegen die Dinge bei einem *chemischen Fließgleichgewicht* in der homogenen Mischphase. Die Geschwindigkeit einer im *Gleichgewicht* verlaufenden Reaktion ist *nicht* von der der Gleichgewichtsreaktion selbst, sondern von der Geschwindigkeit jener Vorgänge abhängig, die das Gleichgewicht zu stören suchen. Eine im Gleichgewicht verlaufende Reaktion *treibt nicht*, sondern *wird getrieben*. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der *treibenden* Reaktionen allein gehen in die Rechnung ein, die der getriebenen nur in Form ihres Quotienten, also als *Gleichgewichtskonstante*.

7. In der Bezeichnungsweise meiner Arbeit² (S. 213) besteht zwischen den Geschwindigkeiten dreier Reaktionen die Beziehung:

$$x_1' = x_2' + x_3',$$

wo x_2' die Geschwindigkeit der inversen Jodhydrolyse ist. Ist x_2' gegenüber x_3' verschwindend klein, so wird hieraus $x_1' = x_3'$ und es resultiert das Zeitgesetz der Jodionkatalyse von *G. Bredig*. Auf der anderen Seite kann aber die Geschwindigkeit der inversen Jodhydrolyse:

$$x_2' = \kappa_2 \text{HB } x - \lambda_2 A$$

relativ *derart groß* sein, daß die Jodhydrolyse zu einem *Fließgleichgewicht* wird. Alsdann kann man die beiden Terme in dem Ausdruck für x_2'

einander gleichsetzen und derart für das Instabile $x = \lambda_2 A / \kappa_2 \text{HB}$ gewinnen. Der Wert von x_2' ist aber *nicht* Null, sondern eine *kleine* Differenz. Ihr Wert berechnet sich nach $x_2' = x_1' - x_3'$ aus den Geschwindigkeiten der beiden *treibenden* Reaktionen.

Von zwei amerikanischen Milliardären soll der eine ein Kapital von $A = 10^9 + 10^3$, der andere „nur“ ein solches von $B = 10^9$ Dollar haben. Man darf dann sagen, daß beide Milliardäre *gleich reich* sind, und in guter Näherung $A = B$ setzen. Man darf aber ja nicht $A - B = 0$ annehmen, sondern es ist $A - B = 10^3$, und 1000 Dollar sind ein ganz schönes Geld, mit dem man etwas anfangen kann. Sowohl $\kappa_2 \text{HB } x - \lambda_2 A$ im Fließgleichgewichte, als auch das $A - B$ der beiden Milliardäre sind kleine Differenzen. Sie heißen auch *schädliche* Differenzen, weil bei ihrem Aufscheinen in der Rechnung *Vorsicht* geboten ist¹⁴.

Meine Berechnung von x_2' gilt stets und unabhängig davon, ob das Instabile HXO Sammel- oder Verzweigungsstelle ist. *E. Abel* rechnet anders. Indem er „Gleichgewicht meint, wenn er von Gleichgewicht spricht“, setzt er auch im Fließgleichgewichte $x_2' = 0$. Ein $x_2' = 0$ kann aber mit einem *endlichen* x_3' *nicht* in einem *endlichen* Verhältnis stehen. Daher gelangt *Abel* in ein Dilemma, wenn HXO Verzweigungsstelle ist. Einen Ausweg aus der Klemme suchend, kommt er zur Behauptung, daß die Halogenhydrolyse *nicht* im Gleichgewichte sein kann, wenn HXO Verzweigungsstelle ist.

Theoretisch ist jede Reaktion erst nach unendlicher Zeit im Gleichgewichte, im *Experimente* ist das Gleichgewicht *erzielt*, wenn die beiden Terme einer reversiblen Reaktion einander gleichgesetzt werden können. Das gilt sowohl für das stehende wie für das laufende Gleichgewicht¹⁵.

Nach diesen Darlegungen treiben also die Fließgleichgewichte nicht mit mir, sondern mit *Abel* „ein gar arges Spiel“.

8. An der Erforschung des Reaktionsspieles zwischen Wasserstoff-superoxyd, Halogen und Halogenion haben nicht nur *Abel* und seine Mitarbeiter, sondern auch eine *amerikanische* Schule (*W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, R. S. Livingston* u. a.) wesentlichen Anteil. Die Meinungen über dieses System gehen in diesen beiden Schulen weit auseinander und eine Einigung ist bisher *nicht* erfolgt. Das Reaktionsspiel ist also tatsächlich ein *strittiges* Problem. Strittig ist die Frage, ob die Halogenhydrolyse ein Fließgleichgewicht sein kann. Die Amerikaner nehmen ein solches an, *Abel* nicht oder nur fallweise. Eine weitere Frage betrifft die Bruttoreaktionen: Halogenbildung, Halogenverbrauch oder Halogenidbildung und Katalyse des H_2O_2 -Zerfalles. In dieser Sache konnten sich *E. Abel* und *H. A. Liebhafsky* *nicht* einigen, das zwischen den beiden

¹⁴ *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. VI des Vorwortes.

¹⁵ *A. Skrabal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77** (A), 1 (1944).

Streitern ausgetragene Duell währte durch Jahre (1928 bis 1935), der Kampf verlief aber unentschieden und die Gegner schieden unversöhnt.

Es läßt sich nun zeigen, daß sich ein aus m Reaktionen bestehendes System häufig auf eine *geringere* Zahl von n *unabhängigen* Reaktionen zurückführen läßt. Auf die Frage: wie groß ist die *Zahl* der unabhängigen Reaktionen? gibt es immer eine *eindeutige* Antwort. Dagegen ergibt die andere Frage: *welche* der Reaktionen kann man als die unabhängigen hinstellen? *mehrere*, zuweilen sogar *sehr viele Lösungen*⁴. In unserem Falle der *drei* Bruttoreaktionen lautet die Antwort auf die erste Frage: $n = 2$, die auf die zweite Frage: *beliebige zwei* der drei Bruttoreaktionen. Die zweite Frage hat also *drei Lösungen*.

9. Diese *drei Lösungen* folgen auf der Basis der chemischen *Stöchiometrie* und werden vom „reinen *Mathematiker*“ als gleichberechtigt hingestellt werden können. Der *Experimentator* und „*Rechner*“ wird aber unter den drei möglichen Lösungen eine geeignete *Auswahl* treffen und *jene* Reaktionen wählen, die unter den gegebenen Verhältnissen auch für sich allein, also „*isoliert*“ beobachtet werden können. Stets gilt das für die *reine Katalyse*, in welcher das Reaktionsspiel immer endet. Als *zweite* Reaktion wird er jene wählen, deren Umsatzvariable einen *positiven* Wert hat. Das ist entweder der *Halogenverbrauch*, wenn sich das Halogenid im Zuge des Geschehens vermehrt, oder die *Halogenbildung*, wenn sich Halogen vermehrt und Halogenid vermindert. Indem er diese Wahl trifft, vermeidet er bei der Berechnung der *Reaktanten* die schädlichen Differenzen. In meiner Arbeit⁹ aus dem Jahre 1935 habe ich dies dargetan und die Bruttoreaktionen in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen und der Zeit in einem *Schema* übersichtlich dargestellt.

10. Ungefähr gleichzeitig, aber etwas später haben sich *E. Abel* und *L. Blumenkranz*¹⁶ mit demselben Thema befaßt. In ihren Ausführungen sagen sie: „Von Jodentwicklung zu Jodverbrauch geht das Reaktionsspiel stetig über unter Passierung reiner H_2O_2 -Katalyse, des einzigen Punktes, wo selbst in der Tat Jod im (thermodynamischen) Hydrolysegleichgewicht steht.“ Aus dieser Schriftstelle läßt sich auf die Meinung der Verfasser schließen, wonach im *zeitlichen Zuge* des Reaktionsspieles die *reine Katalyse passiert* werden könne. In seiner letzten Arbeit weist nun *Abel*³ darauf hin, daß sich diese Passierung auf die stetige Variierung der *Versuchsbedingungen* bezieht.

*E. Mach*¹⁷ sagt: „Nicht das, was der feine Naturbeobachter oder Menschenkenner an halbbewußten Konjekturen in seinem Inneren birgt, sondern nur was er klar genug besitzt, um es *mitteilen* zu können, gehört der Wissenschaft an.“

¹⁶ *E. Abel* und *L. Blumenkranz*, Mh. Chem. **66**, 188 (1935).

¹⁷ *E. Mach*, Populärwissenschaftliche Vorlesungen, 4. Aufl., S. 59. Leipzig. 1910.

Diese Klarheit vermissen ich in dem oben zitierten Passus von *E. Abel* und *L. Blumenkranz*¹⁸. Dagegen sind *meine* Ausführungen⁹ über die Bruttoreaktionen in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen und in ihrer zeitlichen Folge, namentlich in der schematischen Darstellung, ebenso klar und übersichtlich, wie unmißverständlich.

11. *E. Abel* nimmt Anstoß an den vielen Termini meiner Simultankinetik. Als Gegner der Akttheorie sind dies natürlich alle Termini, die mit der Silbe *Akt* enden. Von den anderen beanstandet er auch die „Astrukturellen“. Die chemischen Reaktionen verlaufen sehr häufig nicht direkt, sondern über instabile Zwischenformen. Von letzteren hat *R. Wegscheider*¹⁹ vor einem halben Jahrhundert gesagt: „Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Konstitutions- oder Konfigurationsformeln entsprechen.“ Damit ist gesagt, daß es auch andere Zwischenformen gibt, die dieser Bedingung *nicht* genügen, und die man daher als „Astrukturelle“ bezeichnen kann. Unter diesem Namen kann man *alle* die Gebilde subsumieren, die, je nach den Vorstellungen, die man sich von ihrer Natur gemacht hat, die verschiedensten Namen erhalten haben, wie: Vorstufen, unfertige Molekeln, angeregte Molekeln, energiereiche Molekeln, Vorstoffe, Fahrzustände, Übergangszustände, Intermediärzustände, Reaktionsknäuel, Stoßkomplexe, kritische Komplexe. Ohne diese „Astrukturellen“ findet man in der chemischen Kinetik *nicht* sein Auslangen²⁰.

Meine Simultankinetik ist ein *neues Wissensgebiet*²¹ und hat daher ein Anrecht auf eine *eigene Terminologie*. Das gilt für alle *neuen* Gebiete des Wissens und Könnens. Die Sprache des „alten Seebären“ ist eine andere als die der „Landratte“. Der *Segler* hat für die Einrichtungen seines Fahrzeuges und für seine Manöver eigene Namen geschaffen, die dem Nichtsegler fremd sind. Und wenn letzterer in seiner Laiensprache von den Dingen des Seglers spricht, so wird sich dieser des Schmunzelns nicht enthalten können.

¹⁸ Vgl. auch *E. Abel*, Z. physik. Chem. **136**, 161 (1928).

¹⁹ *R. Wegscheider*, Mh. Chem. **21**, 361 (1900); Z. physik. Chem. **34**, 290 (1900).

²⁰ Vgl. u. a. *A. Skrabal*, Angew. Chem. **54**, 343 (1941).

²¹ *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 163 (1947); **50**, 226 (1949).

Zu A. Skrabals Publikation: „Von den chemischen Simultansystemen. Erwiderung an E. Abel“¹.

Von
E. Abel.

(Eingelangt am 16. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1951.)

Seitens der Herausgeber wurde mir freundlicherweise vor der Drucklegung Abschrift des Manuskriptes vorstehender „Erwiderung“ von A. Skrabal übermittelt. Ich möchte den Raum der Monatshefte nicht weiter in Anspruch nehmen, da ich annehme, daß die vorliegenden Veröffentlichungen es den Kollegen ermöglichen, sich selbst ein Urteil über den Gegenstand zu bilden.

Das Verhalten von Ammoniumthiomolybdat an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von
N. Konopik und E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In Fortsetzung unserer Versuche über die Reduzierbarkeit von Thio-salzen an der Hg-Tropfkathode¹ wurde Ammoniumthiomolybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, zunächst in 2 n NaOH als Grundlektrolyt, untersucht. Für Molybdat haben M. Stackelberg und Mitarbeiter² festgestellt, daß es weder in neutraler noch in alkalischer Lösung Stufen gibt.

Darstellung des Salzes: Nach G. Krüss³ wurde in eine ammoniakalische Lösung von Ammoniummolybdat H_2S bis zur beginnenden Kristallisation eingeleitet. Die erhaltenen, roten Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. — *Analyse.* Zur Bestimmung von Mo wurde das Salz mit verd. H_2SO_4 zersetzt, das erhaltene MoS_3 filtriert, geröstet und als MoO_3 gewogen. — Zur Ermittlung des NH_4 -Gehaltes wurde eine Einwaage mit Lauge gekocht, das entweichende NH_3 in überschüssige, gestellte HCl geleitet und mit Lauge zurücktitriert. — Der Schwefel wurde durch Brom-Wasser in alkalischer Lösung zu Sulfat oxydiert; dieses als BaSO_4 gefällt und gewogen.

¹ Mh. Chem. 82, 932 (1951).

² N. Konopik und E. Werner, Mh. Chem. 81, 1159 (1950).

³ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. Essen 2, 59 (1939).

³ Liebigs Ann. Chem. 225, 28 (1884).

Tabelle 1.

	NH ₄	Mo	S
	Gew. %		
Ber. für (NH ₄) ₂ MoS ₄	13,86	36,87	49,27
Gef. im Mittel	13,83	36,56	49,19

Eine Aufnahme in 2 n NaOH zeigte bei einer Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ m an Thiomolybdat die Andeutung einer Welle bei $-1,5$ bis $-1,6$ V (geg. ges. K. E.), also praktisch beim Endstromanstieg des Grundelektrolyten. Durch Veränderung der Laugenkonzentration nach beiden Richtungen konnten keine Stufen erhalten werden. Nun wurde $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in verschiedenen, schwach sauren bzw. neutralen Grund-

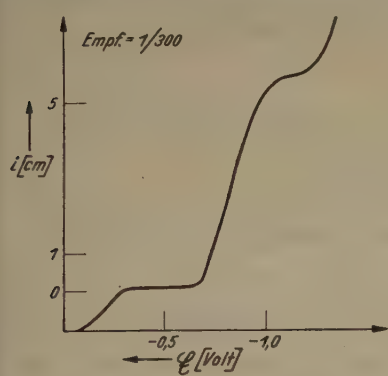


Abb. 1. $6,8 \cdot 10^{-3}$ m $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

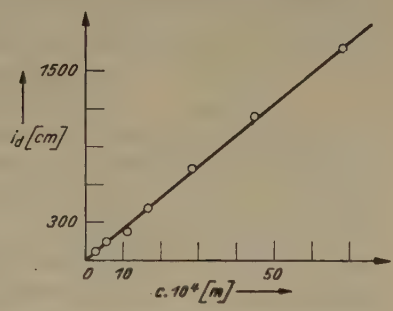


Abb. 2. Abhängigkeit des Diffusionsstromes i_d von der Konzentration an Thiomolybdat.

elektrolyten untersucht (siehe weiter unten). In keinem Falle erhielten wir Stufen; doch ergab sich bei Anwesenheit von Thiomolybdat in allen Fällen eine deutliche Verschiebung des Grundstromanstieges zu weniger negativen Potentialwerten, und zwar erfolgte dieser um so weniger negativ, je niedriger das pH der Grundlösung war. Es hat den Anschein, als ob die Wasserstoffüberspannung an Hg durch die Anwesenheit von Thiomolybdat herabgesetzt wird.

Verwendete Grundlösungen: Acetatpuffer, pH = 4,7; Phosphatpuffer, pH = 5,9; 2 n NaCl; 2 n LiCl; 0,15 m K_2SO_4 ; 0,5 m BaCl_2 ; 0,15 m Na_2HPO_4 ; $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. — Der Endanstieg ohne Thiomolybdat liegt mit Ausnahme des Acetatpuffers ($-1,5$ V) zwischen $-1,7$ bis $-1,9$ V. Nach Zusatz von Thiomolybdat begann der Endanstieg bei den schwach sauren Lösungen bei $-0,8$ bis $-0,9$ V; bei allen anderen bei $-1,2$ V (alle Werte gegen ges. K. E.). —

Analog zu demnächst hier zu veröffentlichenden Erfahrungen beim Schlipfeschen Salz sowie bei Na_2S_2 erwies sich schließlich 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$

als geeigneter Grundelektrolyt, dessen Endstromanstieg von $-1,8$ V durch Zusatz von Thiomolybdat nur relativ schwach verschoben wird. Bei einem mittleren Halbstufenpotential von $-1,4$ V konnten gut ausgebildete, im Bereich von $7 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ m *konzentrationsproportionale* Stufen erhalten werden (siehe Abb. 1 und 2, sowie die folgende Tabelle).

Tabelle 2.

Diffusionsstrom (cm)	1680	1140	720	400	214	132	66
Konzentration 10^4 m	68	44,5	28,2	16,6	11,1	5,5	2,75
$E_{1/2}$ (Volt geg. ges. K. E.)	1,45	1,41	1,40	1,37	1,36	1,39	1,39

Die reziproke Steigung im Diagramm $\log i/(i_d - i)$ gegen $\mathcal{E}^4$ beträgt im Mittel 57 mV; demnach könnte es sich hier um eine reversible 1-Elektronen-Reduktion handeln.

Pyrosulfurylfluorid.

Von

E. Hayek und W. Koller.

(Kurze Mitteilung.)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 22. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die den bekannten Schwefel-Sauerstoff-Chlorverbindungen analogen Fluorverbindungen sind bereits alle beschrieben worden mit Ausnahme des dem Pyrosulfurylchlorid entsprechenden Fluorides $S_2O_5F_2$. Als aussichtsreichste Darstellungsmethode bietet sich die der üblichen Gewinnung der Chlorverbindung analoge Umsetzung von SO_3 mit flüssigen Fluoriden an. Die Auswahl an solchen ist jedoch viel kleiner als bei den Chloriden, da die Fluoride meist leichter oder schwerer flüchtig sind als diese oder sich aus anderen Gründen für diese Umsetzung nicht eignen.

Wir fanden im Antimonpentafluorid ein geeignetes Ausgangsprodukt, welches beim Auftropfen auf SO_3 unter heftiger Reaktion (Rückfluß-

⁴ Mit $\mathcal{E}$ bezeichnen wir die direkt am Polarogramm abgelesenen Potentialwerte. Diese beziehen sich nicht wie in der früheren Arbeit (loc. cit.) auf das Bodenquecksilber — in Thiomolybdatlösungen nimmt dieses ebenfalls stark negative Werte an —, sondern auf eine Cd, Hg/ges. $CdSO_4$ -Bezugselektrode ($-0,614$ V gegen ges. K. E.), die sich für unsere Zwecke als besonders geeignet erwiesen hat.

kühlung) sich im wesentlichen nach $2 \text{SbF}_5 + 14 \text{SO}_3 = \text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4 + 5 \text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ umsetzt, entsprechend der analogen Reaktion des Chlorids¹. (Wieweit bei anderem Verhältnis der Reaktionspartner ein Oxyfluorid bzw. Oxychlorid gebildet wird, wird zur Zeit geprüft.) Das zwischen 40 und 51° übergehende Destillat, bestehend aus SO_3 und $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$, wird mit SbF_5 versetzt und erneut destilliert, wobei das Pyrosulfurylfluorid konstant bei 51° übergeht. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft wenig raucht. In Wasser und verdünnten Laugen hydrolysiert es bei Zimmertemperatur nur langsam. Es ist nicht mischbar mit kalter, konz. Schwefelsäure und damit auch von SO_3 zu reinigen. Mit Äthanol heftige Reaktion, mit CCl_4 und Benzol mischbar. Sdp. 51°, Schmp. — 48°. Dichte $d_{20} = 1,75$.

Das Pyrosulfurylfluorid zeichnet sich durch einen charakteristischen Geruch aus, es beeinflußt stark in negativer Richtung den Geschmack des Tabakrauchs und verursacht beim Einatmen rasch Benommenheit und Atemnot.

Analyse nach Hydrolyse mit Lauge: S 35,21%, F 20,87%, ber. S 35,31%, F 20,20%. Molekulargewicht (nach V. Meyer): Gef. 181, ber. 182,1.

Scheurer und Le Fave haben angegeben², Pyrosulfurylfluorid durch Entwässerung der Fluorsulfonsäure mit P_2O_5 erhalten zu haben. Sie schreiben der Substanz leichte Polymerisierbarkeit sowie hohe Fluoraktivität und Oxydationskraft zu, welche sie durch O—F-Bindung begründen. Beide Eigenschaften besitzt unser Präparat nicht, sie sind auch nicht zu erwarten. Die Autoren haben demnach das Pyrosulfurylfluorid nicht in Händen gehabt.

Das $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ eignet sich wegen seiner Stabilität gegen Sauerstoff und zumindest milde Fluorierungsmittel für verschiedene Zwecke als Lösungsmittel. Hierüber sowie über die Reaktionen, insbesondere mit organischen Substanzen und über weitere Darstellungsmöglichkeiten, z. B. aus festen Fluoriden oder Fluorsulfonaten, werden wir demnächst berichten.

¹ E. Hayek und A. Engelbrecht, Mh. Chem. 80, 640 (1949).

² P. G. Scheurer und G. M. Le Fave, Abstracts of Papers, 118th Meeting, Amer. Chem. Soc. 1950, 26 L.

Über die quantitative Auswertung von Elektrophoresediagrammen auf Filtrierpapier.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Michl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Die bisher beschriebenen Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Elektrophoresediagrammen auf Filtrierpapier gestatten nur eine *punktweise*, also diskontinuierliche Auswertung¹⁻⁴. Im folgenden wird nun kurz ein einfaches, *kontinuierliches* und *selbstregistrierendes* Verfahren beschrieben. Dieses erreicht bei einem Materialaufwand von 30 bis 40 γ für die Papierelektrophorese von Eiweiß eine Genauigkeit von ± 1 bis 2%.

Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Ausgewertet wird ein Filtrierpapierstreifen, der normal zu seiner Längsrichtung verschieden stark angefärbte Querstreifen trägt. Jedem dieser Querstreifen entspricht eine Komponente des Gemisches; seine Farbintensität ist proportional der Konzentration derselben. Eine Zylinderlinse bildet den lichtdurchlässig gemachten Filtrierpapierstreifen in seiner Längsrichtung auf einem photographischen Papier ab. Dadurch wird erreicht, daß aus den öfter etwas verzerrten Querstreifen lange parallele Lichtstreifen werden. Diese Folge von hellen und dunklen Lichtstreifen wird von einem Graukeil in eine Folge von größeren und kleineren Hügeln einer Schattenkurve verwandelt. Die Anzahl der Hügel entspricht der Anzahl der Querstreifen auf dem Filtrierpapier und damit der der Komponenten des Gemisches. Die *Fläche* eines Hügels ist proportional der Farbintensität des Querstreifens und damit der *Konzentration* der jeweiligen Komponente. Die weitere Auswertung erfolgt analog den Verfahren von *Philpot*⁵ und *Longworth*⁶ bei der *freien* Elektrophorese durch Planimetrieren bzw. Ausschneiden und Wägen der Hügelflächen.

Für eine verlässliche quantitative Bestimmung müssen eine Anzahl Voraussetzungen erfüllt und vor allem mehrere, bisher in der Literatur nicht behandelte Fehlerquellen ausgeschaltet werden:

¹ H. D. Cremer und A. Tiselius, Biochem. Z. **320**, 273 (1950).

² W. Grassmann und K. Hannig, Naturwiss. **37**, 496 (1950).

³ F. Turba und H. J. Enenkel, Naturwiss. **37**, 93 (1950).

⁴ Th. Wieland und L. Wirth, Angew. Chem. **62**, 473 (1950).

⁵ J. St. L. Philpot, Nature (London) **141**, 283 (1938).

⁶ L. G. Longworth, Chem. Reviews **30**, 323 (1942).

1. Die Intensität der Farbe auf dem Filtrierpapierstreifen muß proportional der Konzentration des untersuchten Stoffes sein.

2. Die Anfärbung muß möglichst intensiv sein, um Arbeiten mit geringen Substanzmengen zu ermöglichen.

Erfüllt werden die Forderungen 1 und 2 für die Bestimmung von Eiweiß durch Anfärben mit Neucoccin, Nickelrubeanat und *Folins* Aminosäurereagens⁷ bzw. einer Kombination aller drei.

3. Zu den häufigsten Fehlerquellen bei der Papierelektrophorese gehören die durch Kapillarkräfte bewirkten Strömungen im Filtrierpapierstreifen. Sie können durch eine geeignete Versuchsanordnung überwunden werden.

4. Weitere schwerwiegende und trotzdem wenig berücksichtigte Fehler werden durch die Wechselwirkung der untersuchten Substanz mit dem Filtrierpapier verursacht. So wird z. B. Eiweiß oft teilweise an der Ausgangsstellung zurückgehalten und täuscht eine nicht vorhandene Komponente vor. Es kann sich ferner über die ganze gewanderte Strecke verteilen und so die quantitative Zusammensetzung verfälschen. Diese und ähnliche Störungen konnten nach einer eingehenden Untersuchung ihrer Abhängigkeit von der Art und Vorbehandlung des Filtrierpapiers, der Versuchsanordnung, des Spannungsgefälles und der Versuchsdauer sowie der Art des Eiweißes völlig ausgeschaltet werden.

5. Da die optimale Auftrennung eines Eiweißgemisches stark pH-abhängig ist, mußte eine Methode zur Feststellung des günstigsten pH-Wertes gefunden werden. Dies gelang bei der Papierelektrophorese durch Überlagerung eines kontinuierlichen pH-Gefälles normal zur Richtung der elektrophoretischen Wanderung.

Eine genaue Beschreibung der hier nur kurz angeführten Methoden, die Besprechung der Störungen und ihre Vermeidung sowie die genauen technischen Details werden in einer folgenden Arbeit beschrieben.

⁷ O. Folin, J. biol. Chem. 51, 377 (1922).

Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

V., kurze Mitteilung: Über den Abbau des 1,2,4,5-Dibenzpyrens zu 1,2,3,4-Dibenzanthrazen.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 14. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Bei der Oxydation des aus Chrysen mit Aluminiumchlorid in Benzol sich bildenden 1,2,4,5-Dibenzpyrens mit Chromsäure in Eisessig entsteht über ein Chinon eine 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1'-carbonsäure I, die bei der Behandlung mit Natronkalk nicht nur dekarboxyliert, sondern zu Phenanthren abgebaut wird¹. Die Destillation mit Zinkstaub liefert den Kohlenwasserstoff IV¹.

Obgleich die Struktur der Säure (I) durch ihren Abbau zu Phenanthrenkarbonsäuren und Phenanthren hinreichend begründet sein dürfte, schien es doch wünschenswert, sie weiter durch Überführung der Säure in das 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-9,10 (II) bzw. in das 1,2,3,4-Dibenzanthrazen (III) zu sichern.

Da die Dekarboxylierung mit Natronkalk nicht gelang¹, versuchten wir mit Hilfe eines Verfahrens, das bei Perylenkarbonsäuren Erfolg brachte², dieses Ziel zu erreichen. Tatsächlich spaltet auch die Säure I beim Kochen mit Chinolin unter Zusatz von Kupfer-I-cyanid Kohlendioxyd ab und liefert in einer Ausbeute von etwa 70% das 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-9,10 (II). Aus diesem erhielten wir dann durch Zinkstaubdestillation den Kohlenwasserstoff III als ein im Rohzustand gelblichweißes, durch rote Beimengungen verunreinigtes Destillat. Zur Reinigung benutzten wir das chromatographische Verfahren. Wir erhielten den schon von E. Clar³ beschriebenen Kohlenwasserstoff in langen, rein weißen, seidig glänzenden Nadeln mit dem Schmp. 205 bis 206° (Clar: 205°).

Das von uns isolierte, ebenfalls schon von E. Clar³ beschriebene Chinon II bildet gelbe Nadeln, die bei 183 bis 184° (korr.; Clar: 179°)

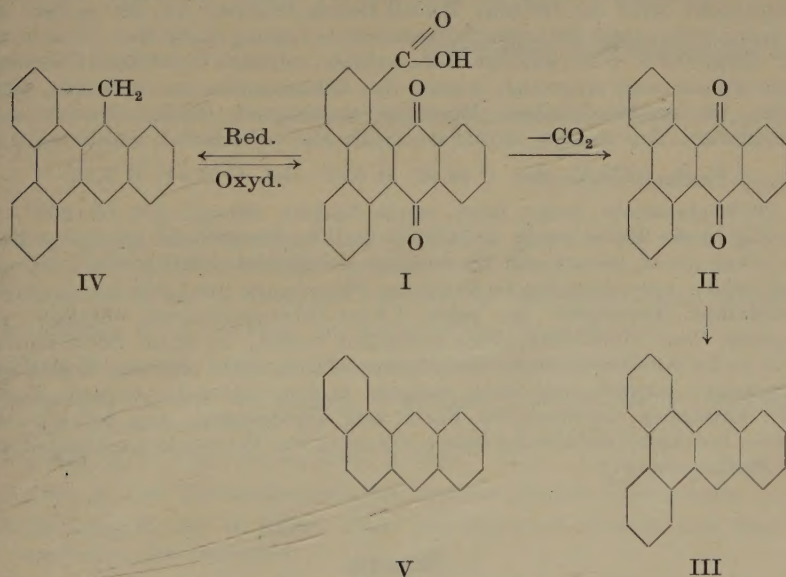
¹ A. Zinke, W. Zimmer, R. Ott und L. Pack, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); **82**, 348, 359, 387 (1951). — W. Berndt und E. Schauenstein, Mh. Chem. **82**, 480 (1951).

² A. Pongratz, Mh. Chem. **56**, 163 (1930).

³ E. Clar und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 350 (1929); **65**, 1411 (1932).

schmelzen. Die Küpe ist ausgesprochen orangefarben, nicht rot, wie *Clar* angibt.

Nach Nomenklaturvorschlägen von *E. Clar*⁴ sollen eine Reihe angularer Kohlenwasserstoffe vom Phenanthren abgeleitet und als „Phene“ bezeichnet werden. So nennt *Clar*⁴ den unter dem Namen 1,2-Benzanthrazen (früher Naphthanthrazen) bekannten Kohlenwasserstoff V Tetraphen, das Dibenzanthrazen III auch 5,6-Benztetraphen⁴. Für eine zweckmäßige Nomenklatur muß wohl das chemische Verhalten der zu bezeichnenden Verbindungen maßgeblicher sein als formale Beziehungen. Das „Tetraphen“ ist ebenso wie der Kohlenwasserstoff III ein charakteristischer Anthrazenabkömmling. Beide liefern z. B. bei der Oxydation Anthrachinonderivate und nicht o-Chinone. Diese Tatsache ist jedenfalls bei der Namengebung mehr zu berücksichtigen als der formale Zusammenhang mit Phenanthren. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch eine Reihe weiterer Benennungen dieser Art, die *Clar* in seinem Buch⁴ bringt, abzulehnen und zu ändern. Die Bezeichnung „Phene“ könnte unseres Erachtens nur für typische Phenanthrenabkömmlinge, wie Chrysen, 1,2-Benzchrysen, 3,4-Benzphenanthren, Picen und ähnliche, Verwendung finden.



Experimenteller Teil.

Dekarboxylierung der Säure I zum 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon-9,10 (II).

1 g Säure, 1 g Kupfer-I-cyanid und 10 g Chinolin werden erwärmt, wobei das Reaktionsgemenge zu einem festen Brei wird. Unter kräftigem Rühren erhitzt man weiter, bis die Masse schmilzt, wobei Gasentwicklung auftritt, und läßt 3 Std. gelinde sieden. Die beim Erkalten ausgeschiedenen festen

⁴ *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 2137 (1939); Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 6. Berlin: Springer-Verlag. 1941.

Anteile werden abgesaugt, mit etwas Chinolin und hierauf mit Alkohol ausgewaschen, das Filtrat am Wasserbad vom Alkohol befreit und dann das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben. Den gepulverten, festen, dunklen Rückstand zieht man zur Entfernung unveränderter Säure mit verd. Natronlauge aus. Der Rückstand wird verküpt und das aus der orangefarbigem Küpe durch Einblasen von Luft in gelben Flocken ausgeschiedene, schon sehr reine Chionon (0,6 g) einmal aus wenig Eisessig und dann aus viel (für 0,2 g etwa 150 ccm) Alkohol umkristallisiert.

Gelbe, feine, zu Ballen vereinigte Nadeln; Schmp. 183 bis 184° (korr.). In Eisessig in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht löslich; Alkohol löst kalt wenig, heiß ziemlich, Benzol und Homologe lösen schon bei Zimmertemp. leicht mit gelber Farbe. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte grünstichig blau; die Lösung wird beim Erwärmen braungrau.

$C_{22}H_{12}O_2$ (308,3). Ber. C 85,70, H 3,92. Gef. C 85,88, H 4,26.

1,2,3,4-Dibenzanthrazen (III) durch Zinkstaubdestillation von II.

Eine Mischung von 0,5 g Chionon II mit der 10fachen Menge Zinkstaub wird in der üblichen Weise im Wasserstoffstrom destilliert. Das kristalline Rohprodukt wird in 150 ccm Benzol-Benzin-Gemisch (1:20) gelöst und die orangegelbe, stark blaugrün fluoreszierende Lösung durch eine „Frankonit-KL“-Säule (10 × 1 cm) gesaugt. Das farblose, schwach violettblau fluoreszierende Filtrat wird eingeeengt, worauf das Dibenzanthrazen in langen, haarfeinen, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigten, weißen Nadeln auskristallisiert. Zur Analyse wurde nochmals aus viel Alkohol umkristallisiert.

$C_{22}H_{14}$ (278,3). Ber. C 94,93, H 5,07. Gef. C 95,01, H 5,15.

Seidenglanzende, lange, feine, weiße Nadeln; Schmp. 205 bis 206°. In Eisessig in der Kälte wenig, heiß leicht löslich; Benzol und Homologe lösen schon kalt leicht, Benzin und Alkohol kalt wenig, heiß ziemlich. Die Lösungen sind farblos, mit schwacher violettblauer Fluoreszenz. Im Licht der Analysenquarzlampe fluoresziert das reine 1,2,3,4-Dibenzanthrazen entgegen den Angaben *Clars* violettblau, seine Lösungen violett. In konz. Schwefelsäure ist es in der Kälte wenig und nur langsam löslich, wobei erst eine violettblaue Fluoreszenz auftritt und nach einigem Stehen schwache violette Farbe; beim Erwärmen verschwinden Farbe und Fluoreszenz. Aus der schwefelsauren, fast farblosen Lösung tritt auf Zusatz von Wasser keine Abscheidung ein (Sulfonierung?).

Erratum.

In der Arbeit „Zur Kenntnis der Sulfosäureester. IV.“ von *F. Drahowzal* und *D. Klamann* [Mh. Chem. 82, 594 (1951)] soll es in Fußnote 8 (S. 596) richtig heißen: Mh. Chem. 82, 588 (1951).

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahrenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahren bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Zigeuner, G., W. Knierzinger und K. Voglar. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. II. Mitt.	847
Waldmann, E. und V. Prey. Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues	856
Waldmann, E. und V. Prey. Zur Kenntnis des Dioxycetons	861
Wirth, H. und A. Klemenc. Glimmlichtelektrolyse XVIII	868
Hromatka, O. und O. Kraupp. Über das Triäthylendiamin (Bicyclo-[2,2,2]-1,4-diaza-octan). III. Mitt.	880
Horváth, K. †. Über Cumaranone. I. Mitt.	901
Kohler, F. Zur Thermodynamik des Systems Wasser-Triäthylamin	913
Galinovsky, F. und G. Kainz. Über das Monohydrochlorid und Monoaminoxid des Lupanins	926
Skrabal, A. Von den chemischen Simultansystemen. Erwiderung an E. Abel	932
Abel, E. Zu A. Skrabals Publikation: „Von den chemischen Simultansystemen. Erwiderung an E. Abel“	940
Konopik, N. und E. Werner. Das Verhalten von Ammoniumthiomolybdat an der Quecksilbertropfkathode. (Kurze Mitt.)	940
Hayek, E. und W. Koller. Pyrosulfurylfluorid. (Kurze Mitt.)	942
Michl, H. Über die quantitative Auswertung von Elektrophorese-diagrammen auf Filtrierpapier. (Kurze Mitt.)	944
Zinke, A. und R. Ott. Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen. (V. kurze Mitt.)	946

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland,
Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:

Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:

Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderström-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,

Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr \$ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

S P R I N G E R - V E R L A G I N W I E N

Soeben erschien:

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe.
Progress in the Chemistry of Organic Natural
Products. Progrès dans la chimie des substances
organiques naturelles. Herausgegeben von L. Zechmeister,
California Institute of Technology, Pasadena.

Achter Band: Mit 47 Abbildungen im Text. XI, 400 Seiten. 1951.

S 336.—, DM 67.—, \$ 16.—, sfr. 68.80

Geb. S 350.—, DM 70.50, \$ 16.80, sfr. 72.20

Inhaltsverzeichnis: Frey-Wyssling, A. and K. Mühlethaler. The Fine Structure of Cellulose. — Stacey, M. and C. R. Ricketts. Bacterial Dextrans. — Leloir, L. F. Sugar Phosphates. — Kenner, G. W. The Chemistry of Nucleotides. — Schinz, H. Die Veilchenriechstoffe. — Asahina, Y. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Flechtenstoffe. — Galinovsky, F. Lupinen-Alkaloide und verwandte Verbindungen. — Paller, M. Brechwurzel-Alkaloide. — Corey, R. B. X-Ray Diffraction Studies of Crystalline Amino Acids and Peptides. — Zechmeister, L. M. and M. Rohdewald. Some Aspects of Enzyme Chromatography.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria